



TITLE:

スラッジの処理に伴う有害物質の
挙動に関する研究(Dissertation_全
文)

AUTHOR(S):

武田, 信生

CITATION:

武田, 信生. スラッジの処理に伴う有害物質の挙動に関する研究. 京都大学, 1978, 工学博士

ISSUE DATE:

1978-09-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r3672>

RIGHT:



スラッジの処理に伴う 有害物質の挙動に関する研究

武 田 信 生

スラッジの処理に伴う 有害物質の挙動に関する研究

武 田 信 生

目 次

緒 論	1
参考文献	2
第1章 スラッジの生成とその処理	3
第1節 スラッジの生成過程	3
第2節 スラッジ発生量	5
第3節 スラッジ処理の歴史と問題点	7
参考文献	8
第Ⅰ編 有機性スラッジの処理と有害物質の挙動	
緒 言	9
第1章 スラッジ焼却法の問題点	10
参考文献	15
第2章 下水スラッジ焼却時における有害物質の挙動	17
第1節 実プラントによる実験	20
第2節 ベンチスケールによる実験	48
第3節 考 察	54
参考文献	80
第3章 下水スラッジの熱分解特性	81
第1節 下水スラッジの熱分解による炭化水素類の生成	82
第2節 下水スラッジの熱分解によるアンモニア、シアン化水素の生成	94
第3節 下水スラッジ熱分解残渣からの重金属の溶出と溶出液の性質	100
参考文献	105
第4章 下水スラッジの熱分解－焼却法（二段燃焼法）	106
第1節 二段燃焼法の考え方	106
第2節 実プラントによる実験	106
第3節 焼却操作におけるちっ素酸化物の抑制	127
参考文献	136
第5章 熱分解－焼却法（二段燃焼法）の適用例	138
参考文献	145
第6章 まとめと今後の課題	146

第Ⅱ編 無機性スラッジの処理と有害物質の挙動

緒 言	149
参考文献	149
第1章 無機性スラッジの焼結処理	150
第1節 下水スラッジ焼却灰の焼結実験	150
第2節 低温固化実験	157
第3節 焼結固化体からの重金属の溶出	159
参考文献	166
第2章 無機性スラッジのコンクリート固化処理	168
第1節 スラッジ等のコンクリート固化実験	168
第2節 スラッジ等のコンクリート固化処理施設の基本設計	182
参考文献	192
第3章 まとめと今後の課題	194
結 言	195
謝 辞	196

緒 論

下水や廃水中の浮遊物質の分離により、あるいは、活性スラッジ法の余剰スラッジとして多量のスラッジが排出され、また、各種産業の製造工程の廃棄物としても多種類のスラッジが生じる。

大気汚染防止や水質汚濁防止の対策が進められれば、大気中、水中の汚染物質は濃縮された形でスラッジ中に移行することになる。すなわち、大気や水の汚染防止対策は、拡散性の高い汚染物質を、より低拡散性の固形廃棄物に転換させる操作であると集約できる。¹⁾したがって、環境汚染の防止にとって、スラッジの処理・処分は最終的に最も重要な問題となってくる。廃棄物処理法（廃棄物の処理および清掃に関する法律）においても、同法施行令で「汚でい」として産業廃棄物の1つに規定し、各種の規制措置がとられるようにしている。

スラッジの処理・処分問題が注目されるようになったのは、その不適切な処理が土壌汚染、水系汚染を惹起したりする環境汚染問題と、適切な処理・処分を行なおうとする際の高いコストの問題が契機となっているといえよう。前者については、今さらここで説明するまでもないであろう。後者については、たとえば、下水処理場の場合、スラッジ処理施設に要する費用が下水を浄化するに要する費用に勝るとも劣らない現状がある。

環境汚染防止を目指すためのスラッジの処理・処分プロセスがそれ自身、（たとえば大気の汚染などの）環境汚染問題を引き起こすとするれば、全体的にみれば汚染の問題を他に転換させているか、汚染の質を変化させているだけで、環境汚染防止の目的は全く達せられていないことになる。

スラッジの処理・処分を研究する目的は、処理・処分プロセスの無公害化をはかりながら、コストの低減を達成し、より合理的な処理・処分プロセスを確立することにある。もとより、ある種のスラッジについて、一律の最適処理プロセスシステムが組めるわけではない。なぜなら、スラッジの発生する場所の地理的、社会的諸条件が処理プロセスを決定するのに大きな因子となるからである。たとえば、大都市における下水スラッジ処理法として農地還元を考慮したプロセスを組んでみても、多くの場合、輸送の問題からこのようなプロセスは破綻するであろう。しかし、後背地に農村をひかえているようなところでは、むしろ農地還元が合理的で経済的である場合も考えられる。後に述べるように、スラッジ処理・処分のプロセスの選択肢は多岐にわたっている。処理・処分のプロセスシステムを組み上げるには、各単位操作を適切に組み合わせる作業が必要であるが、現状では、各操作の特徴が定量的に明らかにされているとはいえず、プロセスシステムの組み立ても、多分に経験的に行なわれているといえる。処理・処分システムの正しい評価を行なうためには、このシステム内の各プロセスの定量的表現が必要条件であり、その意味では現状ではシステムの最適化を目指すのは困難である。

このように考えていくと、スラッジ処理・処分の研究にとって、選択肢である各単位操作の特徴を定量的に把握していくことは、その基礎を提供することにあたる。

多種の単位操作からみれば、筆者が本論文の中で記述するのは、ほんの一部ではあるが、スラッジの処

理にともなう有害物質の挙動について得られた知見を示すのが本論文の主題である。

本研究をはじめめる時点で最も先進的であったスラッジ処理・処分システムは、たとえば下水スラッジでは、脱水－乾燥－焼却－残渣の埋立のシステムであり、無機性スラッジでは、脱水－埋立のシステムであったが、これらの「先進的」であったシステムでも、多くの問題をかかえていた。たとえば、前者のシステムでは、排ガス中の大気汚染物質や残渣中の重金属（とくに Cr^{+6} ）の溶出の問題が、後者では、やはり重金属などの溶出の問題が大きなものである。環境保全の要請が厳しくなるに従い、これらの問題は見逃すことのできない大きな問題であることがわかり、プロセスシステム自体の見直しが必要なくらいものとなってきた。

筆者はこの点に注目し、スラッジの処理と有害物質の挙動の関係を追求してきたのである。

参 考 文 献

- 1) 後藤典弘, 平岡正勝: “廃棄物処理のシステムズアプローチ”, システムと制御, 17, No. 3, 26 (1973)

第1章 スラッジの生成とその処理

本章では、スラッジの生成過程について述べ、かつ、わが国におけるスラッジ発生量を調べ、スラッジ処理の必要な規模について見当をつける。さらに、スラッジ処理技術の歴史について簡単に述べるとともに、スラッジ処理における現在の問題点を明らかにする。

第1節 スラッジの生成過程

スラッジは、おおまかな分類として、有機、無機スラッジに大別されるが、その処理の観点からは、有害物質含有の有無から、表 1.1 のように分類されることが多い。¹⁾

無機性スラッジの原因物質は、浄水スラッジの場合、原水中の濁質および凝集剤であり、めっき廃水処理スラッジのような場合には、濁質、中和反応生成物および凝集剤となる。これらの場合には、スラッジ発生量は量論的考察の対象となりやすいが、都市下水や食品工業廃水等の有機性廃水の処理に用いられる活性スラッジ法におけるスラッジ生成過程は複雑である。

有機性廃水が活性スラッジに接触すると、様々な機構の複雑な組み合わせによって BOD

表 1.1 スラッジの分類¹⁾

A 有機性無害スラッジ	下水・し尿 ビール・酒かす 製紙廃水 製薬發酵プロセス 食品廃水
B 有機性有害物質スラッジ	SP 廃液（黒液） クラフトパルプ 皮革廃水 製薬廃水 有機合成残渣
C 無機性スラッジ	浄水 硫酸鉄 塩化鉄 めっき廃水 無機薬品
D 有機・無機混合スラッジ	熱延油性 冷延油性 廃油 塗料 タール

が除去される。除去機構の相違は主として有機物質の質や大きさの違いに起因する。浮遊性の固形物質は、吸着と凝集作用とによって除かれる。溶解性の有機物質の一部は、まず、吸着によって除かれ、つぎに、予備的な食物源としてスラッジの菌体細胞中に蓄積される。その他の溶解性有機物質は、曝気過程で逐次除去される結果、スラッジを合成して、一部は炭酸ガス、水、アンモニア等として無機化される。通常、都市下水の場合、代謝された有機物量の約 50～60 % がスラッジ中に固定され、残り 40～50 % が炭酸ガス、水、アンモニア等は無機化するといわれる。²⁾

いま、バッチ式で有機性排水の酸化実験を行なうと、活性スラッジは、図 1.1 に示すような S 字型線に従って増殖する。この増殖曲線のはじめの部分は下に凸であり (a～b)、スラッジ量が幾何級数的に増殖する対数増殖相である。利用する食物（有機物質）の供給が尽きはじめると、細胞分裂の起こる間隔が漸次長くなる減衰増殖相 (b～c) となる。さらに利用しうる食物が不足すると、自己酸化に伴って、スラッジ量が減少する活性スラッジの内呼吸相となる。このように、各工程で生成するスラッジの量は異なる。すなわち、廃水を

対数増殖相で処理すれば、廃水の処理時間は短くてすむが、スラッジ中の細胞の増殖が激しいため、スラッジ生成量は大きくなる（ハイレイト法）。一方、BODの低い廃水（たとえば、下水、製紙・パルプ工業廃水等）の場合は、減衰増殖相の範囲内で運転される場合が多い（標準活性スラッジ法）。また、比較的高濃度BODの廃水（たとえば、食品工業廃水等）や、団地下水のように維持管理の容易なプロセスを要求される場合には、スラッジ生成量の少ない内呼吸相で処理されることがある。

このスラッジ生成量は、活性スラッジにより酸化される排水の性質によって変わる。たとえば、有機酸は10～60％、炭水化物は65～85％程度スラッジへ転換する。表1.2は、有機化合物を活性スラッジ法により処理した場合のスラッジへの転換率を示す。同様に表1.3は、単一化合物のBOD当たりのスラッジ生成量である。図1.1からも分かるように、ある活性スラッジ処理過程によるスラッジの蓄積量は、スラッジの生成量（a～c）から、スラッジの自己酸化の部分（c～d）を引いた値となる。このうち、スラッジの生成量は、時間軸上の出発点によって変わり、さらに、この出発点は処理に当たってのBODの負荷水準に関係すると考えられる。

以上の考察から、スラッジの合成と酸化が合わさって得られるスラッジの正味の蓄積量は、つぎのように表わされる。

$$\Delta S = aL_r - bS_a \quad (1.1)$$

ここに、

ΔS ：スラッジ生成量（kg/日）

L_r ：除去BOD（kg/日）

S_a ：曝気混合液のスラッジ量（kg）

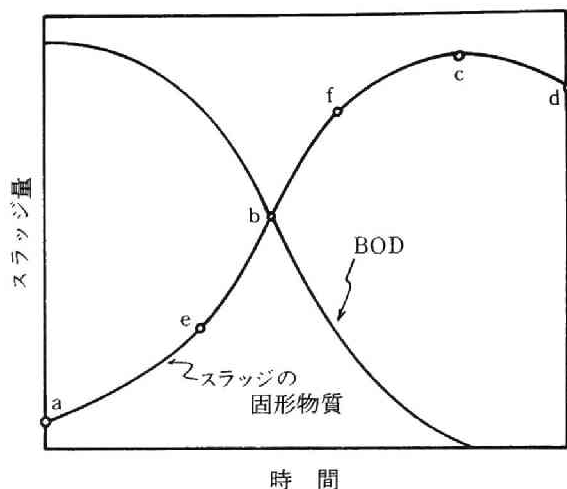


図 1.1 BOD の除去とスラッジの増殖

表 1.2 有機化合物のスラッジへの転換

物 質	転 換 率 %
炭 水 化 物	65 ～ 85
ア ル コ ー ル	52 ～ 66
ア ミ ノ 酸	32 ～ 68
有 機 酸	10 ～ 60
スキムミルクの固形物質	50 ～ 52
ブ ド ウ 糖*	49 ～ 59
ブ ド ウ 糖	44 ～ 64
シ ョ 酸	58 ～ 68

*酵母

表 1.3 BOD 当たりのスラッジ生成量

化 合 物	スラッジ量 / 除去 BOD (揮発性固形物質として)
メ タ ノ ー ル	0.16
エ タ ノ ー ル	0.31
イソプロパノール	0.09
n-ブタノール	0.28
麦 芽 糖	0.534
乳 糖	1.140
乳 糖	0.52
シ ョ 酸	0.68
デ キ ス ト リ ン	0.60
デ キ ス ト リ ン	0.73
エ タ ノ ー ル	0.23
酢 酸	0.47

a：単位 BOD 除去量当たり生成するスラッジ量

(一)

b：平均自己酸化速度 (1/日)

である。一般家庭下水の場合には、 $a = 0.49 \sim 0.64$ であり、粗布・網製造工業廃水、木綿煮沸工業廃水および醸造工業廃水では、それぞれ、0.49, 0.67, 0.54 の数値が報告されている。その他、 a の値としては、表 1.4 に示すものが報告されている。

表 1.4 各種廃水のスラッジ増殖定数 a

廃 液	a
亜硫酸パルプ廃液	0.55
合成せんい工場廃液	0.38
製紙・パルプ工場廃液	0.76
蒸溜酒工場廃液	0.70
醸造工場廃液	0.93
製菓工場廃液	0.77

多くの都市下水等の有機性排水では $a = 0.5 \sim 0.8$, $b = 0.01 \sim 0.07/\text{日}$ という数値が出されている。 a の値が大きければ、BOD 物質を無機化するという生物酸化の特徴が失われ、廃水の生物処理装置がスラッジ製造装置化する。このような意味では、糖、炭水化物を多量に含むパルプ、醸造、食品工業廃水等の処理には注意を要する。¹⁾

第2節 スラッジの発生量

わが国におけるスラッジの発生量は、公共事業として管理・運営されている上・下水スラッジと一般企業内で発生する産業廃水処理スラッジに大別することができるが、前者の統計が比較的信頼できるのに対し、後者の統計は法規制による責任の明確化が近年になってやっと確立されたという事情もあって信頼できる統計数値が得られないのが現況である。とくに産業廃水処理スラッジの状況が把握にくいのは、生産工程の変更がしばしば行なわれることや、生産高が景気の動向に左右されることのほか、企業秘密に関する事項に属することが原因となっている。

本論文では、スラッジ処理に伴う有害物質の挙動を扱っているので、ここでは、下水処理スラッジと産業廃水処理スラッジについて、その発生量をみよう。

下水道統計によれば、1965 年以来の下水道普及率、処理下水水量および発生スラッジ量の推移は図 1.2 に示すようになっている。この統計では、スラッジ発生量は、各処理場ごとの含水率の差異を補正していないが、それでも、下水量の増加に伴いスラッジ量が年々増加していく様子が分かる。昭和 50 年度の

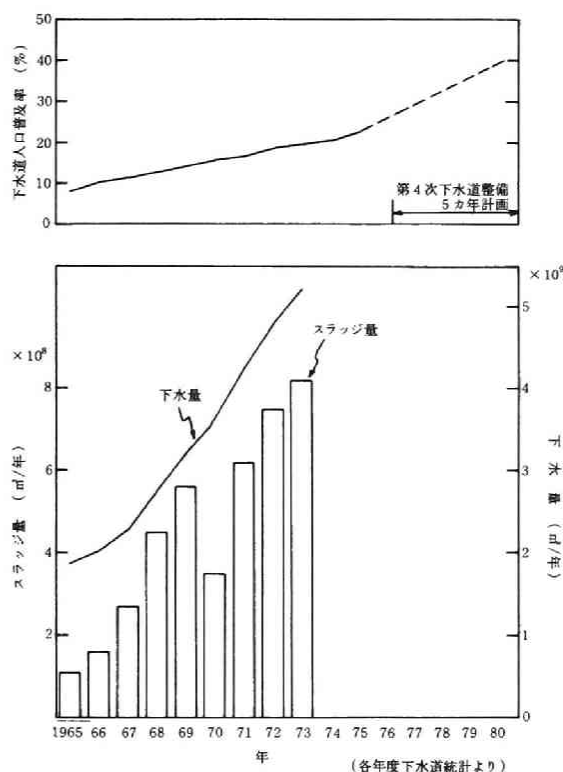


図 1.2 下水道普及率、下水水量、スラッジ量の推移

下水道普及率は22.8%，年間総下水処理量は約 $7 \times 10^9 \text{ m}^3$ ，年間スラッジ発生量は含水率85%として 7×10^6 トン（無水固形物として、約 1.05×10^6 トン）といわれている。1976年から1980年にわたる第4次下水道整備5か年計画では、下水道普及率を40%にする目標が掲げられている。この目標が仮に達成されたとして、下水量、スラッジ量が現在の比率で増加したとする単純計算を行なえば、1980年には、年間総下水処理量は約 $12 \times 10^9 \text{ m}^3$ ，年間スラッジ発生量は含水率85%で約 12×10^6 トン，無水固形物として約 1.84×10^6 トンに達することになる。一方、水質汚濁防止対策の進行に伴って、下水処理水の水質の高度化が今後一層要請されるため、単位処理水量当たりのスラッジ発生量は増加するものと考えられる。したがって、上の単純計算結果以上のスラッジ発生量が予想される。

産業廃棄物中でスラッジの占める位置をみるために、産業廃棄物全体の排出量を示したのが表1.5であ

表 1.5 全国産業廃棄物排出量(年間)³⁾

産業廃棄物の種類	年間排出量 (万トン/年)	排出割合(%)
燃 え が ら, ダ ス ト	930	2.9
汚 で い	5,330	16.6
廃 油	340	1.1
廃 酸・廃アルカリ	5,240	16.4
廃プラスチック類・ゴムくず	160	0.5
紙くず, 木くず, 繊維くず	1,820	5.7
動植物性残渣	660	2.1
家畜ふん尿, 家畜死体	4,220	13.2
金 属 く ず	810	2.5
ガラスくず, 陶磁器くず	220	0.7
鉱 さ い	4,440	13.9
建 設 廃 材	7,830	24.4
合 計	32,000	100.0

厚生省水道環境部調べ

- (注) 1. 都道府県が、昭和45～49年にかけて調査した排出量の単純合計であり調査年次は一定していない。
 2. 廃棄物の分類は、必ずしも統一された基準によるものではない。例えば、建設廃材に土砂を含めた県もある。
 3. 各都道府県の排出量調査は実量調査のほか、原単位から推計したものが多い。

る。この表によれば、産業廃棄物のうち最大の排出量であるものは建設廃材であり、全体の1/4近くを占めている。排出割合がつぎに多いのは汚でい、すなわちスラッジで16.6%となっている。建設廃材および鉱さい（合計で38.3%）には無害のものが多く、一般に埋立処分（あるいは鉱さいでは一部有効利用）で済むことを考えると、中間処理の必要な廃棄物の中心となるのはスラッジおよび廃酸・廃アルカリとなる。さらに、廃酸・廃アルカリ、家畜ふん尿および廃油の処理からもスラッジが生成することを考えると、廃棄物処理の問題はおおむねスラッジの処理に収約されてしまうことになることが分かる。産業廃棄物としてのスラッジの量は表1.5の統計では年間約 53×10^6 トンとなっているが、通産省公害保安局の推計で

は、 60×10^6 トン（1973年）とされており、この他にも、 7×10^6 トン（1971年）、 24×10^6 トン（1985年）という推計⁴⁾や 22×10^6 トン（1974年）とする推計⁵⁾がある。このように推計に幅があるのは、前述の諸事情によるが、廃棄物の総量が約5億トン/年といわれることから、このうち、20%がスラッジであるとして約 10^8 トン/年であるから、年間 $10^7 \sim 10^8$ トンのスラッジが排出されていることは確実であろう。

第3節 スラッジ処理の歴史と問題点

スラッジ処理の目的は、体積・重量の減少、腐敗性の減少、衛生的安定化、可搬化、処分可能化である。都市化の進行が著しくなかった時代には、有機性スラッジは腐敗槽あるいは消化槽による処理や天日乾燥によってその目的を達成し土壌に還元されてきた。しかしながら、都市化の進行とスラッジ発生量の増大に伴って農業利用（土地還元）される有機性スラッジは、一般産業廃水（食品工業、紙・パルプ工業等）処理スラッジに限られるところとなり、大部分のものは、機械的脱水、乾燥、焼却の処理を余儀なくされてきている。下水スラッジの処理の基本的な方式は、図1.3に示したものである⁶⁾。歴史的には、下水ス

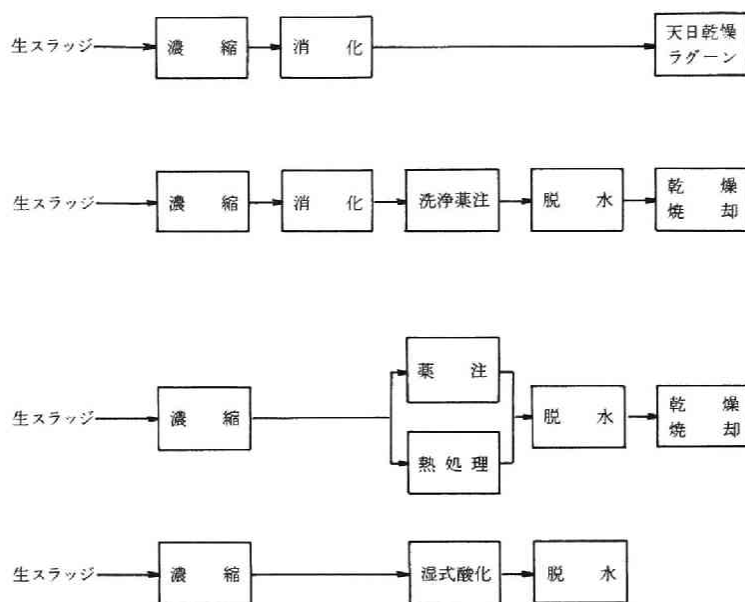


図1.3 スラッジ処理の基本方式⁶⁾

ラッジは嫌気性消化（メタン発酵）によって衛生的に安定化された後、天日乾燥あるいは機械的脱水され埋立処分されてきた。しかし、スラッジ発生量が増大するにつれ、埋立処分地の確保が困難となり、消化スラッジの機械的脱水、焼却の後、灰の形で埋立処分を行なうようになってきた。さらに、嫌気性消化が約1か月の滞留時間を要し、膨大な敷地を必要とすることから、初沈・余剰混合スラッジを直接薬注脱水後焼却処理するプロセスが行なわれるようになり、多くの処理場で採用されている。しかしながら、このプロセスも、脱水助剤として石灰および塩化第二鉄が乾燥固形分当り20～30%もの多量を要すること、さらに、焼却処理における大気汚染および灰からの重金属溶出の恐れ等の二次的汚染の問題が生じ再検討

がせまられている。

このような問題に対する解決策として、熱処理脱水プロセス、湿式酸化プロセスあるいは熱分解プロセス等の研究開発が進められ、各種の代替プロセスが提案されている。有機性スラッジの処理・処分において使用される単位操作、装置をまとめると、図 1.4 のようになる。⁷⁾ 無機性スラッジの場合には、濃縮一前

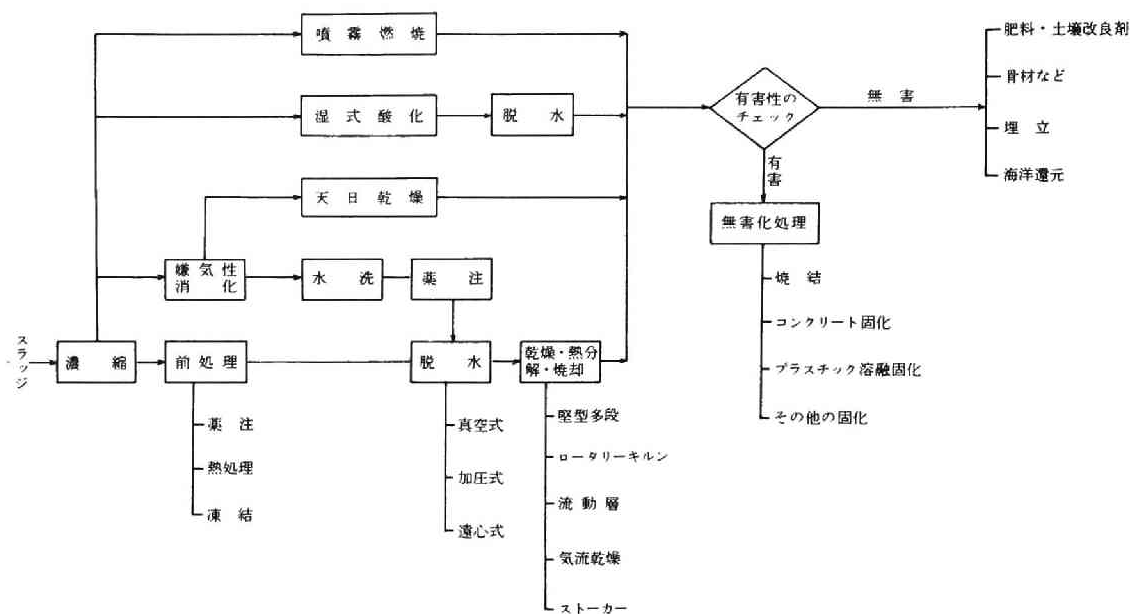


図 1.4 有機性スラッジの処理・処分プロセス⁷⁾

処理→脱水→有害性のチェックというフローとなり、基本的には変わりはない。

現行のスラッジ処理プロセスの中でとくに問題とされるのは、有機性スラッジの焼却における大気汚染および灰からの重金属（とくに 6 価クロム）の溶出の問題、無機性スラッジからの重金属の溶出の問題である。本論文では、これらの問題を中心に研究してきた結果を述べる。

参 考 文 献

- 1) 平岡正勝；“廃水処理ならびにスラッジの処理について”，浮選，No. 49，1（1973）
- 2) 合田健編；「水質工学（応用編）」232，丸善（1976）
- 3) 厚生省編；「厚生白書（昭和51年度版）」
- 4) 日本システム（株）；「厚生省委託，産業廃棄物の排出および処理に関する基礎的調査研究（昭和48年度報告書）」（1974）
- 5) （社）産業公害防止協会；「通産省委託，産業廃棄物原単位報告書」（1975）
- 6) 北村誠一；“下水汚泥の処理について”，下水道協会誌，6，No. 64，41（1969）
- 7) 平岡研究室；「下水汚泥の処理処分対策研究（昭和50年度報告書）」（1976）

第Ⅰ編 有機性スラッジの処理と有害物質の挙動

緒 言

有機性スラッジの処理は、従来、嫌気性消化（メタン発酵）によって衛生的に安定化された後、天日乾燥あるいは機械的脱水され、有機肥料や土壌改良剤として利用されたり、埋立処分されてきた。しかしながら、有機肥料としての有効利用は、一部の発酵工業、食品工業またはパルプ工業の余剰スラッジのように有害成分を含む恐れのないものに限られており、水質汚濁防止の進展に伴って飛躍的に増大するスラッジ量に比べると微々たるものである。一方、埋立地の確保は、増大するスラッジ量に追いつかない状態であること、また、埋立地からの浸出水の水質にも問題があることなどから、スラッジを焼却処理して減容化・減量化をはかるとともに、スラッジを安全かつ安定な形にして処分することが望まれてきている。嫌気性消化法は長期の滞留時間を必要とするプロセスであり、処理に膨大な敷地を要することから、有機性スラッジを直接薬注脱水後、焼却するプロセスが行なわれるようになり、多くの処理施設で採用されつつある。

しかしながら、このプロセスも、脱水助剤（たとえば水酸化カルシウムや塩化第二鉄）を乾燥固形分当たり20～30%もの多量に要し、スラッジの増量となることや発熱量が低下すること、あるいは焼却過程での大気汚染や灰からの重金属溶出の恐れ等の二次的汚染の問題が生じ、再検討がせまられている。

本編では、有機性スラッジの焼却に伴う二次的汚染の問題を扱う。すなわち、有機性スラッジの代表例として下水スラッジをとり上げ、その焼却における有害物質の挙動を解明し、その技術的な対策を示すことを目的とする。

このために、第1章において、スラッジの焼却法の問題点を整理する。そして、第2章において、スラッジ焼却に伴う有害物質の挙動を実験的に明らかにし考察を加える。第3章では、焼却法の難点を克服する技術のヒントを与えるものとしてスラッジの熱分解を考え、スラッジの熱分解特性についての実験的研究の結果を述べる。第4章では、熱分解－焼却法（二段燃焼法）という、全く新しい試みの処理を行なった場合の有害物質の挙動を述べる。そして、第5章において、熱分解－焼却法（二段燃焼法）の実プラントへの適用例について述べ、第6章において残された問題点について言及する。

第1章 スラッジ焼却法の問題点

有機性スラッジの焼却処理法は、腐敗性の有機物質を分解・酸化し、生態学的に安定な無機物質（気体として二酸化炭素、水等、固体として残灰）とできる点ですぐれている。しかも、スラッジの乾燥、焼却により重量、体積ともに大巾に減少し、最終処分に必要な空間は節約される。一般にスラッジケーキのかさ密度は約1トン/㎡であり、焼却灰のかさ密度は約0.5トン/㎡であるから、含水率75%、有機物量（乾基準）50%のスラッジを焼却処理すれば、灰の重量は12.5%、体積は25%にまで減少することになる。国土の狭小なわが国では、スラッジの最終処分先が限られ、しかも、処分地は公共の水域や生活環境に密接していることが多く、スラッジの処分にとって、安定化と減量化は絶対的に必要な条件であり、その意味では焼却法はすぐれたスラッジ処理法の一つであるといえる。このように、焼却処理法は、①衛生的かつ安定な物質に変換でき、②大巾な重量、体積の減少がはかれるほか、③スラッジに対する嫌気感をなくすることができる等の利点がある。このような利点に着目し、わが国では多段炉を主流としたスラッジ焼却処理法が急速に普及しつつあるのが現状である。

しかしながら、前述のような利点を持つ焼却処理法もいくつかの問題点をはらんでおり、環境保全の観点からの要求が厳しくなるにしたがい、その解決が焦眉の課題となってきた。以下に、焼却処理法の抱える問題点の代表的なものについて考察を加えてみる。

(1) 排ガス量が多量となること

通常、多段炉等のスラッジ焼却装置では、乾燥・燃焼の効率を上げるために、理論空気量に対する実際空気量の比、すなわち空気比を2以上として運転することが多いため、排ガス量が多量となる。スラッジ焼却に伴う排ガス処理としては、水またはアルカリによるガス洗滌、集じん、再加熱が行なわれることが多いが、排ガス量が多量になるということは、ことごとくこれらの装置を大ならしめることになる。とくに、排ガス中の未燃物質や悪臭成分を分解するための再加熱に要する燃料量はスラッジ焼却に要する燃料量よりもはるかに多くなり、スラッジ焼却に要する燃料量を大きくしている。

標準的な堅型多段炉におけるスラッジ焼却の場合の一例を掲げるとつぎのようである。¹⁾ この堅型多段炉は段数8段、焼却能力60トン/日（65% ケーキ水分）の標準的なものであり、図1.1に示すように排ガスをスクラバ（水洗滌）、吸収塔（アルカリ洗滌）により洗滌し、さらに湿式電気集じん機により除じんした後、再加熱室で未燃物質や悪臭成分を分解し放出している。焼却の条件は表1.1に示したものであるから、この条件をもとに燃焼計算を行ない、表1.2に示した排ガス測定値と比較すると、焼却炉本体におけるスラッジに対する空気比は約2.0となる。そして、熱収支の結果は表1.3のようになり、実に約60%の熱が排ガス顕熱として持ち出されていることがわかる。つぎに、再加熱室ならびに希釈空気に注目してみると、再加熱温度が約750℃であることから、希釈用空気は約24,000 Nm³/Hr、再加熱ガスは約9,000 Nm³/Hrであることが推定される。この結果から、再加熱室の灯油消費量をもとに炉本体および再加熱室の総合の空気比を求めるとやはり約2.0となる。このように、高い空気比による燃焼は、処理装置ならび

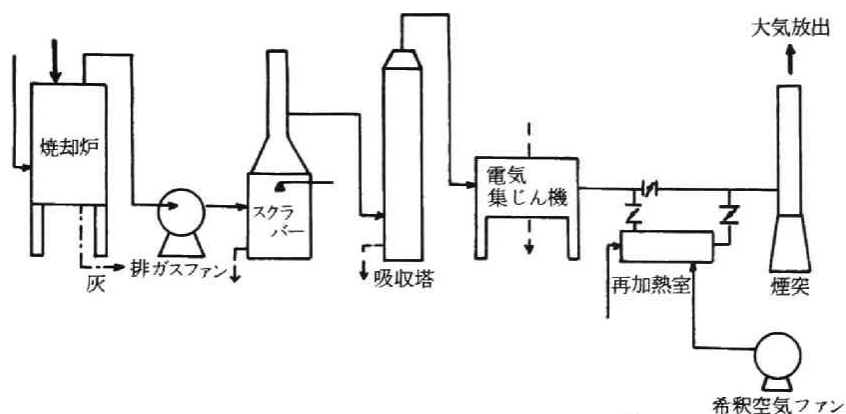


図 1.1 焼却、排ガス処理のフローシート¹⁾

表 1.1 焼却の条件¹⁾

項 目	測 定 値
ケーキ投入量	2,460 kg/Hr
燃料消費量	
炉 本 体	54 ℓ/Hr
再加熱室	220 "
ケ ー キ 性 状	
水 分	63.0 %
灰 分 (乾基準)	66.0 "
炭 素* (")	17.0 "
水 素* (")	2.8 "
窒 素* (")	2.3 "
酸 素* (")	10.6 "
い お う (")	1.3 "
発 熱 量	1,900 kcal/kg

注) 元素分析値がないため*印の項目は筆者が推定した。

表 1.2 排ガス測定値¹⁾

	水 分 (%)	温 度 (°C)	湿り排ガス量 (Nm ³ /Hr)	かわき排ガス量 (Nm ³ /Hr)
焼 却 炉 出 口	25.5	240	6,470	4,820
ス ク ラ バ 出 口	6.9	39	5,210	4,850
吸 収 塔 出 口	3.7	28	5,010	4,830
電機集じん機出口	3.7	28	4,830	4,650
排 出 ガ ス	3.0	220	33,660	32,650

表 1.3 焼却炉熱収支（炉本体）¹⁾

	入 熱		出 熱	
	kcal/Hr	%	kcal/Hr	%
重油燃焼熱	48.1×10^4	21.8		
ケーキ燃焼熱	172.8×10^4	78.2		
排ガス顕熱			128.6×10^4	58.2
炉壁損失			9.9×10^4	4.5
灰持出熱			3.9×10^4	1.8
揮発分その他損失			78.5×10^4	35.5

に補機類の規模を大ならしめるうえに、排ガス処理を困難にするばかりか、熱的にも排ガスとして多量の熱を排出するため不経済であるといえる。試みとして、焼却炉の熱損失率を一定として、空気比の違いによる排ガス量と助燃燃料量を比較してみよう。いま、スラッジ組成を先に示したものと同じと仮定し、炉における熱損失率を15%、排ガス温度を800℃と仮定し、空気比の違いによる排ガス量と助燃燃料（約10,000 kcal/kg）量を求めると図1.2のようになる。空気比1.5と2.5では、助燃燃料量が約1.6倍、排ガス量が約1.4倍となる。すなわち、60トン/日の炉では燃料量は4トン/日が6トン/日に、排ガス量は7,000 Nm³/Hrから10,000 Nm³/Hrに増加することになる。ただし、上記の計算には、排ガス洗浄等による熱損失を考慮に入れていないので、助燃燃料量の絶対値はこれ以上となる。しかも使用される熱量の

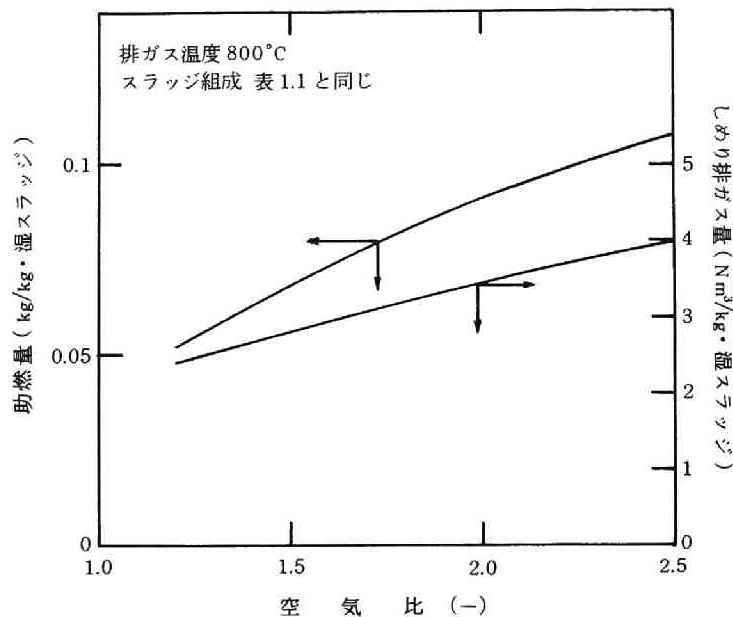


図 1.2 空気比と助燃量，排ガス量

大半は排ガスの顕熱として系外へ持ち出されるため、高空気比の焼却炉は、空気加熱装置であるといえる。このように、空気比が高くなることは、プラントの建設費と運転経費の両者を高騰させる原因の1つである。

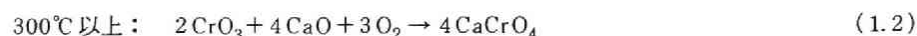
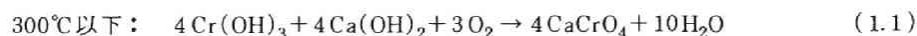
(2) 高温による重金属の揮散

スラッジの焼却は高温操作であるため、低沸点の金属を中心に重金属の揮散の問題が生じる。スラッジ焼却炉からの金属の揮散について、近藤ら²⁾が東京都小台処理場において調査した結果によれば、スラッジ中の金属が灰中に残留する割合は、水銀4%、ヒ素20%、カドミウム40%程度であり、亜鉛、マンガン、クロム、鉄が90~98%となっている。また、近藤らは、揮散した金属の一部はスクラバーで捕集されるが、約1/3は大気中に放出されると指摘している³⁾。

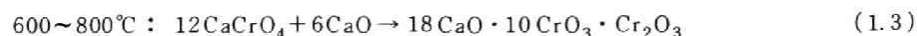
土木学会の調査⁴⁾では、下水スラッジ中には、自然界の含有量(バックグラウンド)以上の重金属が含まれていることが明らかにされている。そして、工場排水の流入がない場合にも、銅、亜鉛、カドミウム、ニッケル、クロム、鉛といった重金属が検出されている。後に(第2章)示すように、筆者らの分析結果によっても、下水スラッジ中の重金属の含有はある程度避け難いものである。下水(廃水)中に含まれる重金属がスラッジ中に濃縮されることは、高拡散系から低拡散系へ移行するという観点⁵⁾からは処理の基本にかなっていることといえるが、これが再び大気中へ放出されるとすれば、再度、高拡散系へ移行することになり、処理の基本にもとることになる。

(3) 焼却灰からの重金属の溶出

スラッジ焼却灰に含まれる重金属は酸化物形態であると考えられるので、一般に安定で、焼却灰から重金属が大量に溶出することはない。しかし、重金属のなかでクロムだけは例外で、焼却過程において3価のクロムが6価になり、このものは溶出しやすい。この3価クロムの6価への変換は、カルシウムとの共存で著しく促進されることが柏原ら⁶⁾によって明らかにされた。すなわち、 $\text{Cr}(\text{OH})_3-\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系を空气中で焼却した場合、6価クロムは300℃を境に異なった2つの機構によって生成するといわれる。すなわち、



である。馬島ら⁷⁾は、この反応をさらに詳細に調べ、



の反応が(1.2)に代わるとしている。

ともかく、このような反応はスラッジ中のカルシウムの存在が重要な因子となっている。その意味で、スラッジ中にクロムが含まれている場合、水酸化カルシウム薬注と焼却の組み合わせは避けられねばならない。アルカリ土類金属(カルシウム)がアルカリ金属に代わってもクロムの3価から6価への変換は起こるといわれるが、脱水助剤として水酸化ナトリウムを使用した場合には水酸化ナトリウムが脱離水側に入り、スラッジ中に含まれることが少ないために6価のクロムの生成はほとんど認められない。

焼却灰中の重金属が酸化物形態であると考えられるのに対して、排ガスに塩化水素が含まれる場合には、フライアッシュ中の重金属には塩化物形態のものが含まれることが考えられる(第2章)。金属の塩化物はおおむね溶解度が高く、したがってフライアッシュからは重金属が溶出しやすい。スラッジ焼却のフラ

イアッシュに関する調査結果はないが、都市ごみ焼却炉のフライアッシュについてみると、表 1.4 に示すように焼却灰にくらべ溶出しやすいことが分かる。

表 1.4 都市ごみ焼却炉のフライアッシュ、焼却灰の分析結果⁸⁾

試料	水分 (%)	強熱減量 (%)	pH	全量試験 (湿潤基準) (μg/g)						溶出試験 (mg/l)						溶出試験後の pH	
				T-Hg	As	Cd	Pb	T-Cr	Cr ⁺⁶	T-Hg	As	Cd	Pb	T-Cr	Cr ⁺⁶		
フライアッシュ	1	1.74	4.66	8.96	11	59	330	4,860	147	6	0.0076	ND	3.9	2.6	0.49	0.24	8.53
	2	1.81	3.89	8.91	9	91	324	4,010	150	7	0.0104	ND	4.1	1.6	0.47	0.24	8.55
焼却灰	1	41.49	14.88	11.29	0.14	7.8	11	360	75		0.0079	ND	0.0002	ND	0.086	ND	9.01
	2	44.38	17.19	11.25	0.15	7.0	11	2,410	95		ND	ND	0.0023	ND	0.076	ND	8.97

(4) 有害排ガス成分

スラッジ焼却に伴って排出される有害排ガス成分には、いおう酸化物、塩化水素、ちっ素酸化物のほか、シアン化水素、アンモニア等の未燃ガスがある。未燃ガスについては次項で述べることにして、完全燃焼の場合に生成するいおう酸化物、塩化水素、ちっ素酸化物について考える。いおう酸化物、塩化水素は、スラッジに含有されているいおう、塩素（あるいは助燃油に含まれるいおう）に起因するものであるが、ちっ素酸化物はスラッジに含有されているちっ素および空気中のちっ素の両者がその原因となり得る。いおうおよび塩素はスラッジ中の全量がそれぞれいおう酸化物および塩化水素になるのではなく、一部はスラッジ中のアルカリ、アルカリ土類金属によって固定され灰中に残る。したがって、流動床焼却炉の流動媒体として生石灰を主成分としたものを使用して脱硫、脱塩素することさえ可能である。⁹⁾ また、いおう酸化物や塩化水素はアルカリ洗浄によって比較的簡単に排ガス処理を行なうことが可能である。これに対して、ちっ素酸化物は、一旦炉外へ排出してしまうとその処理は面倒でかつコスト的にも大きな問題をかかえている。

ちっ素酸化物の生成は、前述のようにスラッジ中のちっ素によるものと空気中のちっ素によるものがある。前者は Fuel- NO_x であり、後者は Thermal- NO_x である。Thermal- NO_x の生成にはちっ素の分解が必要であるので高温を要する。一般に、スラッジ燃焼における温度では Thermal- NO_x が大量に生成されるとは考えられない。これに対して Fuel- NO_x はアミン基を中間生成物とし、比較的低温でもちっ素酸化物となるものである。したがって、スラッジ焼却においては、この Fuel- NO_x を最小にするような方法がとられなければならない。スラッジ焼却炉における排ガス中ちっ素酸化物濃度は、①流動床のような激しい燃焼条件では高い。②空気比が高いほど高い、といわれる。¹⁰⁾

(5) 排ガス中の未燃ガス

焼却が文字通り完全に行なわれる場合には、焼却炉からの未燃ガスは問題とはならない。ところが、二

次燃焼室を備えていないような焼却炉の場合には、未燃ガスの問題が起こる。未燃ガスには、各種炭化水素、一酸化炭素、悪臭をもった有機性物質のほか、アンモニア、シアン化水素がある。これらは、二次燃焼を完全に行なうことによって分解できるため、比較的容易に問題の解決がはかれる。後の章に述べるように、アンモニアやシアン化水素はちっ素酸化物の生成と抑制において重要な役割を演じる。筆者らの指摘によって焼却に伴うアンモニア、シアン化水素の挙動が注目されるようになり、既設のスラッジ焼却炉でそれらが調査されるようになった。^{11,12)} 調査例を図 1.3 に示す。

以上、スラッジ焼却における問題点の代表的なものをあげてきたが、後章ではこれらの問題点を改善あるいは緩和するための研究ならびに提案について述べることにする。

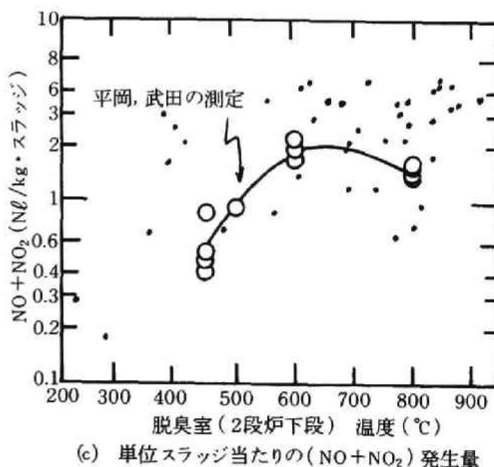
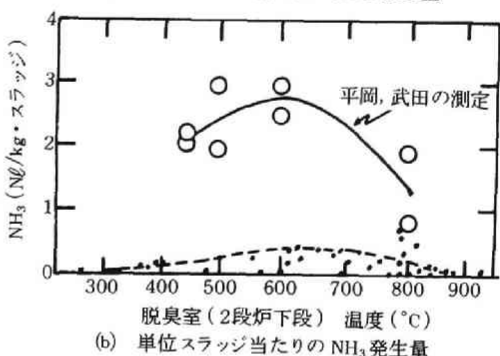
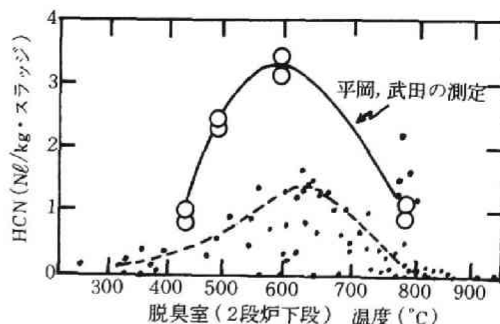


図 1.3 HCN, NH₃, NO_x の調査例¹¹⁾

参 考 文 献

- 1) 田中和夫, 橋本 透, 柴田高男; “川俣処理場汚染焼却および排ガス処理の運転結果に対する一考察” 下水道協会誌, 11, No.125, 49 (1974)
- 2) 近藤準子, 岡沢和好, 浜田隆治; “下水処理場の機能解析”, 科学, 42, No.5, 271 (1972)
- 3) J. Kondo, S. Kunikane, N. Kurisaka, K. Sato, T. Takeda, A. Hane, R. Hamada, M. Maeda, M. Yamada, H. Kobayashi, S. Yamashita; “Some Problems on the Joint Treatment of Industrial Wastes and Sewage in the Ukima Treatment Plant”, Water Research, 7, No. 3, 375 (1973)
- 4) 土木学会; 「下水汚泥の処理・処分および利用に関する研究報告書 (昭和46年度) 」, 139 (1972)

- 5) 後藤典弘, 平岡正勝 ; “ 廃棄物処理のシステムズアプローチ”, システムと制御, 17, No.3, 26 (1973)
- 6) 柏原太郎, 加藤敏春, 有馬純治, 毛利信幸 ; “クロム－カルシウム系の高温酸化反応について”, 金属表面技術, 24, No.9, 500 (1973)
- 7) 馬島 剛, 成瀬 勝, 笠倉忠夫 ; “下水汚泥の焼却に伴うクロムの挙動について”, 第12回下水道研究発表会講演集, 615 (1975)
- 8) 平岡正勝 ; “有害重金属を含む廃棄物のコンクリート固化処理と溶出”, 「愛知県産業廃棄物対策研究会報告書(昭和49年度)」, (1975)
- 9) 伊藤 隆, 岸上邦男, 平岡正勝 ; “下水汚泥の流動焼却”, 下水道協会誌, 11, No.123, 30 (1974)
- 10) 松井三郎, 平岡正勝 ; “下水汚泥処理によって発生する大気汚染の諸問題(I)”, 下水道協会誌, 11, No.124, 1 (1974)
- 11) 田中信寿, 木全 央, 八島 哲, 米谷武士 ; “生し尿汚泥焼却炉(固定炉)から発生するシアンガスの調査結果について”, 水処理技術, 17, No.12, 1157 (1976)
- 12) 古城方和, 赤壁哲朗, 森口祐三, 北村弘行 ; “余剰汚泥の焼却処理にともなうシアンの生成”, 兵庫県公害研究所研究報告, No.6, 31 (1974)

第2章 下水スラッジ焼却時における有害物質の挙動

下水スラッジの焼却処理は、スラッジの安定化や減量化というすぐれた側面をもっているが、焼却時における金属の揮散、粉じんの発生や有害ガスの生成による大気汚染などの欠点も有している。有害ガスの主たるものは、いおう酸化物およびちっ素酸化物、塩化水素であるが、焼却条件によっては、アンモニア、シアン化水素、一酸化炭素等も排出される可能性がある。

いおう酸化物の生成について、本多ら¹⁾は、脱水助剤として使用される硫酸第一鉄およびスラッジにもともと含まれているいおう分の挙動に注目して先駆的な調査を行なっている。この調査では、スラッジ脱水ケーキ中のいおう分の100%あるいは36.3%（この値は1つのパイロットプラントにもとづいている）が焼却によりいおう酸化物になった場合の排ガス濃度を試算しているが、この報告自体が指摘しているように、焼却によりいおう酸化物としてガス化するいおう分の割合はケーキ中の石灰（一般にはアルカリ、アルカリ土類金属と考えられる）の含有量に依存すると考えられるため、この試算は一般的な妥当性をもたない。スラッジ脱水ケーキ中の塩素分の挙動についても同様のことがいえる。

スラッジ焼却炉からの大気汚染物質についての研究例は少なく、米国においてもLiaoら²⁾が、流動床焼却炉からの一酸化炭素、炭酸ガス、窒素酸化物、炭化水素について報告している程度である。物質収支をとる形でスラッジ焼却炉からの汚染物質について論じられた例は、少なくとも1972年以前にはほとんど皆無に近い状態であった。

スラッジ焼却炉からの金属の揮散については、近藤ら³⁾が東京都小台処理場において調査し、興味ある結果を報告している。すなわち、スラッジ中の金属が灰中に残留する割合は、水銀が4%、ひ素20%、カドミウム40%程度であり、亜鉛、マンガン、銅、クロム、鉄が90～98%となっている。そして揮散し大気中に放出される割合は、金属の沸点と密接な関係があると指摘されている。近藤らは、家庭下水と工場廃水の合併処理における工場廃水中の重金属を問題にしている。確かに工場廃水によって下水流入水中の重金属負荷が大きくなっていることは間違いないが、工場廃水の流入が皆無となったとしても下水スラッジ中の重金属はなくなる。たとえば寺町⁴⁾らは、工場廃水の流入が全くない団地処理場流入水処理場のスラッジを分析し、食物摂取および水道水から供給される重金属の活性スラッジへの濃縮を考慮した結果と比較している。全般的に、実測の重金属濃度が高めに出ているが、この値（表2.1）が都市下水処理場における重金属のバックグラウンドに近いものであるとしている。合流式下水処理場では、工場廃水以外

表2.1 活性スラッジ中金属濃度⁴⁾

		(mg/kg dry)								
金 属	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	Sn	As
濃 度	5,490	1,350	140	18	10	41	10	72	19	5.8

にも、雨水による大気中重金属の wash out や都市平面に堆積・蓄積された重金属の洗い流しの結果、下水処理場への重金属の流入は増加し、^{5,6)} 下水スラッジの重金属汚染はさらに進行する。

表 2.2 には、土木学会の調査による下水スラッジ中の重金属の含有量の例を示した。⁷⁾ 同表によれば、工

表 2.2 スラッジ中の重金属類含有量に関する調査結果（乾物当たり ppm）⁷⁾

処理場名	下水排除方式	生し尿流注	工場排水の%	消化の方法	凝集剤添加	Cu	Zn	Cd	Mn	Ni	Fe	Cr	Pb	Hg	Al	備考
A	A ₁	分流	ナシ	0	嫌気	有	413	3,286	4.32	300	67.2	—	—	—	—	過塩素酸分解
	A ₂	合流	ナシ	33	ナシ	有	381	1,262	2.87	1,407	100.9	—	—	—	—	〃
B		合流	有	10	嫌気	有	293	709	3.85	—	—	—	—	—	—	〃
							480	2,171	5.75							
C	C ₁	合流	ナシ	8	ナシ	有	570	555	6	—	465	790	119	—	—	
							850	790	6							
	C ₂	分流	ナシ	0	好気	ナシ	179	627	7	—	99	50	44	—	—	
							251	800	8							
D		分流	有		嫌気	ナシ	—	—	43.18	—	—	—	—	—	—	
E		し尿のみ			嫌気	ナシ	156	1,154	5.0	325	—	13,300	65	135	4.92	22,800
F		合流	有	12~22	嫌気	ナシ	1.3	65.0	2.0	—	—	—	2.0	—	—	0.1NHCl抽出
G	G ₁	合流	有	20~30	嫌気	有	151	2,680	3.9	95	42.5	46.5	—	—	—	Cdは0.1NHCl他はpH4.5酢安過塩素酸分解
	G ₂						1,082	3,750	4.13	—	—	—	—	—	—	
H		分流	有	12	嫌気	有	345	1,161	3.41	154	25	8,150	3.5	75	—	過塩素酸分解
							363	1,305	5.95	163	20	10,080	2.0	67	—	
							380	1,420	4.33	161	—	8,520	—	79	—	
							154	1,437	4.89	—	—	—	—	—	—	

場排水の流入がない場合にも、銅、亜鉛、カドミウム、ニッケル、クロム、鉛といった重金属が検出されている。筆者らは、合流式都市下水終末処理場、分流式団地下水終末処理場、流域下水道終末処理場のそれぞれについてスラッジ脱水ケーキを採取し、重金属含有量の分析を行なった。⁸⁾ この結果が表 2.3 に示すものである。同表にみられるように、団地下水を処理している B 処理場のスラッジ中にも各種の重金属が含有されている。B 処理場のスラッジでとくに目立つカドミウムおよび鉛は、この処理場に都市ごみ焼却処理場の排水が流入している影響ではないかと推察される。すなわち、後述するように、カドミウムや鉛は焼却により揮散しやすく、洗煙廃水中に含まれやすい重金属である。クロム、銅、マンガン、亜鉛の各重金属は、工場廃水流入の影響を受ける流域下水道終末処理場の C 処理場のスラッジに高濃度に含まれている。同一の C 処理場のスラッジについてみると、消石灰と塩化第二鉄の添加のものは、助剤の量に応じて重金属が希釈されていることがわかる。また脱水の前処理として熱処理を行なったものはいずれの金属

表 2.3 下水スラッジ中の重金属

(乾物当たり $\mu\text{g/g} = \text{ppm}$)

処理場	下水排除方	型	前 処 理	カドミウム	ク ロ ム	銅	マンガン	鉛	亜 鉛
A	合 流	都 市	Ca(OH) ₂ 26.7 % FeCl ₃ 5.8 %	6.8	194	549	645	148	1,650
B	分 流	団 地	熱 処 理	36.9	71	397	461	414	1,940
C	合 流	流 域	Ca(OH) ₂ 20 % FeCl ₃ 2 %	7.4	918	1,150	6,610	222	3,990
			Ca(OH) ₂ 20 % FeCl ₃ 5 %	8.2	897	1,180	6,650	251	4,500
			Ca(OH) ₂ 30 % FeCl ₃ 5 %	8.2	805	1,170	6,230	230	4,200
			熱 処 理	8.7	1,250	1,490	6,310	391	5,450

についても薬注の場合に比べて重金属濃度が高い。これは、薬注の場合、スラッジの乾物は薬剤の分だけ相対的に増加するのに対して、熱処理の場合には、熱処理過程でスラッジ中の固形分の一部が溶解し、乾物量は相対的に減少するため、スラッジ中の重金属の乾物当たり含有率は高くなるものと考えられる。

ところで、熱処理過程での重金属の挙動、すなわち、固形分の溶解に伴って重金属も可溶化し液相に移行するのか、固形分中に残留するのかについて、土木学会の報告^{7,9)}では、溶出率は10%以下と考えてよいと結論しているが、その根拠となる数値が実プラントでの調査を中心としているために、①重金属分析の精度の不足と②水質・水量の変動の影響を受けているためにいま1つ信頼性に欠けているらしいがある。熱処理を採用している下水処理場の実プラントにおいて重金属の挙動を調べるのは、水質・水量の変動や時間遅れ等の問題があり困難である。そ

こで、筆者らは実験室規模での実験で熱処理過程における重金属の溶出過程を調べた。A 下水処理場の初沈・余剰混合濃縮スラッジを試料とし、容積1ℓのパッチ式機械攪拌機付オートクレープにより嫌気性条件下で熱処理を行ない、混合液およびろ液中の重金属を分析した結果が表 2.4 である。この結果によれば、亜鉛、鉛の分析結果にバラツキが大きすぎるので何ともいえないが、少なくともカドミウム、銅、ニッケルについては熱処理による重金属の液相への移行の問題はないといえる。

以上述べてきたように、下水スラッジ中には比較的安定した形で重金属が濃縮

表 2.4 熱処理による重金属の挙動

(単位 $\mu\text{g}/\ell$ ・混合液)

条 件	項 目	Cd	Zn	Pb	Cu	Ni
生	混合液中(a)	185	385	4936	1108	151
	ろ 液 中(b)	0	25	0	58	2
	SS中(a-b)	185	360	4936	1050	149
200℃ 0 分	混合液中(a)	189	397	5589	1099	153
	ろ 液 中(b)	0	21	54	53	18
	SS中(a-b)	189	376	5535	1046	135
200℃ 30 分	混合液中(a)	188	513	7463	1152	148
	ろ 液 中(b)	0	140	655	35	29
	SS中(a-b)	188	373	6808	1152	119
200℃ 60 分	混合液中(a)	199	502	4470	1186	157
	ろ 液 中(b)	0	130	548	32	24
	SS中(a-b)	199	372	3932	1154	133
200℃ 90 分	混合液中(a)	187	386	5324	1125	152
	ろ 液 中(b)	0	17	566	36	26
	SS中(a-b)	187	369	4758	1089	126

注) ろ過は孔径1μミリポアフィルタで行なった。

されており、これらの重金属が焼却過程でどのように挙動するかは重要な問題の1つである。以上のことから、筆者らは、実規模の焼却炉およびベンチスケールの実験装置を使って、重金属の揮散および有害ガスの生成に関する調査研究を行なった。本章では、それらの実験研究の内容、結果および考察について述べる。

第1節 実プラントによる実験^{10,11)}

1.1 実験プラント

本実験に使用したスラッジ焼却炉は、MHI-2SE型スラッジ焼却炉であり、その主要諸元は表2.5に

表 2.5 焼却炉主要諸元

名 称	MHI-2SE スラッジ焼却炉
焼 却 炉	公称 380 kg・湿スラッジ/Hr
本 体 寸 法	炉 内 径 2.0 m 上 段 高 1.0 m 下 段 高 1.5 m 上段炉床面積 2.8 m ² 下段炉床面積 2.8 m ²
構 造	レンガ構造一部キャストブル 耐火物製鉄板ケーシング
付 加 装 置	熱風発生炉 max 144 × 10 ⁴ kcal/Hr 二次燃焼室 max 64 × 10 ⁴ "
使 用 燃 料	白 灯 油
使 用 パ ー ナ	低圧空気噴霧式オイルバーナ (144ℓ/Hr, 64ℓ/Hr, 20ℓ/Hr × 3)
排ガス冷却方式	冷却用空気吸引混合方式
スラッジかき腕	上下 2本
立 軸 回 転 数	1 rpm (可変)
誘 引 フ ァ ン	420 m ³ /min × 100 mmAg 15 kw
立軸冷却ファン	50 m ³ /min × 150 mmAg 3.7 kw

示したのである。プラントのフローシートは図2.1に示すが、熱風炉によって生じさせた熱風を堅型炉に導入し、投入スラッジを乾燥、燃焼させる。焼却炉外殻は鋼板、断熱レンガおよび耐火レンガから成り、その内部は水平耐火物によって上下2段に仕切られている。炉の中央部には内部を空冷された回転軸が貫通しており、同じく内部空冷の腕（スクレーパー）が上下2本取り付けられている。腕の下部には、スラッジかき羽根があり、軸の回転に伴って炉床上のスラッジを攪拌、移送する。

スラッジは焼却炉上段外周に投入され、羽根によって炉床上に広げられながら乾燥してゆき、中央部のすき間から下段に落下する。そこからさらに乾燥、燃焼しながら外周へ移送されたスラッジは焼却灰とな

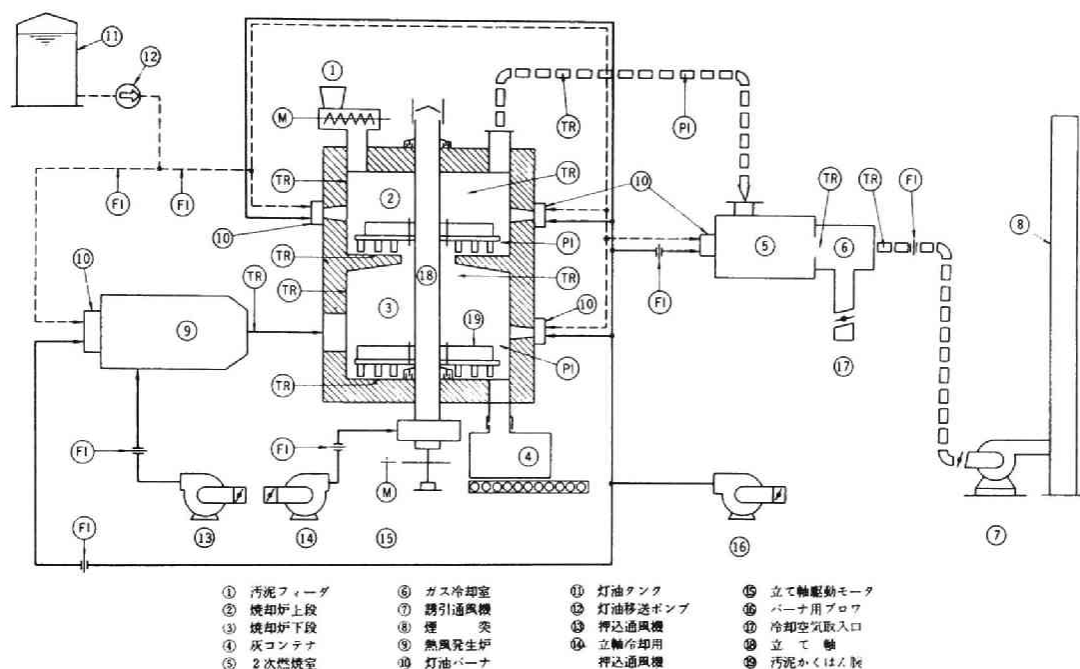


図 2.1 試験装置フローシート

って灰出口から排出される。堅型炉からの排出ガスは、悪臭ガスや有臭ガス (NH_3 や HCN 等)、さらには未燃の炭化水素を燃焼・分解するために二次燃焼室に導かれる。二次燃焼室からの排ガスは冷却室において冷空気と混合されて冷却されたのち、誘引通風機によって煙突から排出される。本プラントの外観は図 2.2 に示すとおりである。1.4 において述べるように、熱電対、オリフィス流量計、サンプリング孔等が取り付けられている。

1.2 試料スラッジ

本実験に使用した試料スラッジは、某下水処理場スラッジに有害金属を人工的に添加したもの(以下「D スラッジ」と呼ぶ)と、某工場廃水処理場余剰スラッジ(以下「E スラッジ」と呼ぶ)である。下水スラッジに添加した重金属の量はつぎのとおりである。すなわち、硝酸カドミウム $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 7.4 g、および硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を 7.4 g、それぞれ水道水 3ℓ に溶解し、この全量を下水スラッジ 100 kg に対し添加した。

D、E 両スラッジについて、それらの性質を測定した結果が表 2.6 である。また、試料スラッジ中の主成分の分析結果を表 2.7 に、微量成分(主として有害物質)の分析結果を表 2.8 に示した。成分分析は、スラッジの風乾試料について行なったので、性質として表わした表 2.6 の結果は必ずしも一致しない。つまり、表 2.6 における絶乾ベースの可燃百分率と表 2.7 における強熱減量の値は、測定条件の温度の差による以上の相違が現われている。この点の補正については後に述べる。

表 2.6 によれば、D スラッジは含水率が約 70 %、E スラッジは約 90 % であり、大きく異なっている。

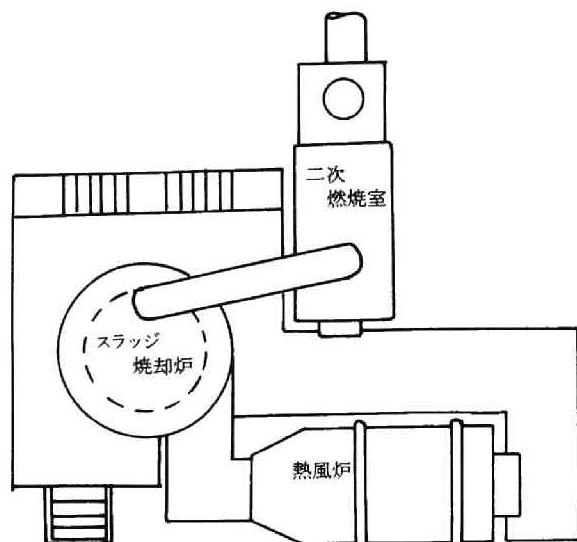
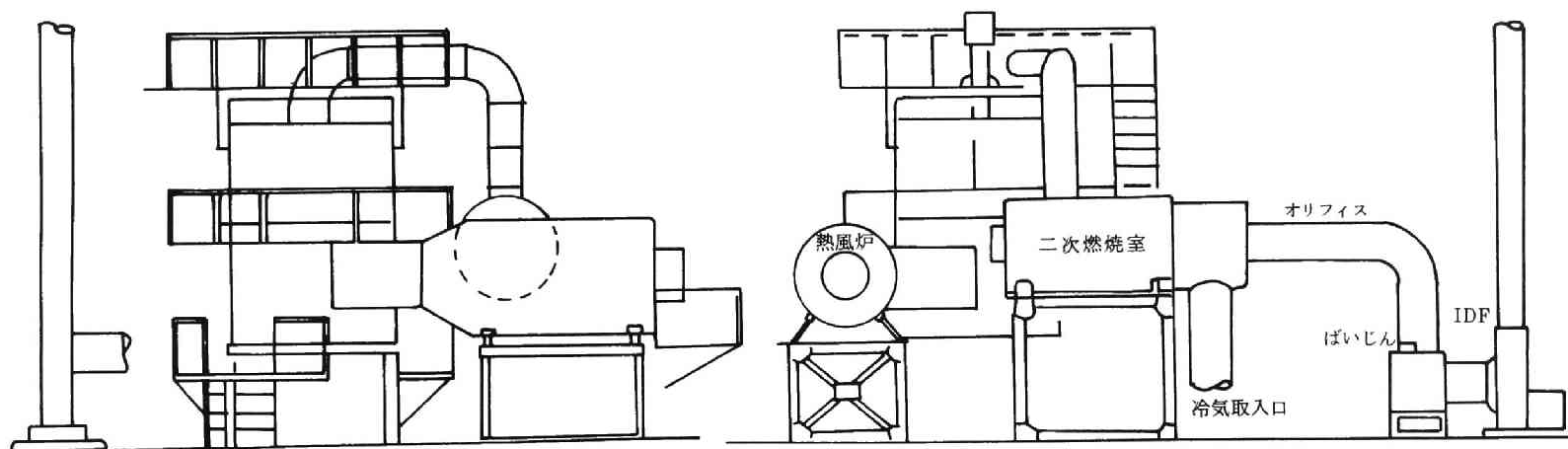


図 2.2 実験 プラント

表 2.6 試料スラッジの性質

	到 着 ベ ー ス			絶 乾 ベ ー ス		pH**	高位発熱量 (kcal/kg)	低位発熱量 (kcal/kg)
	水 分%	灰 分%	可燃分%	灰 分%	可燃分%			
D スラッジ	66.8	21.4	11.8	64.5	35.5	—	1,800	1,630
	70.3	20.9	8.8	70.4	29.6	9.3	1,750	1,590
平 均	68.6	21.2	10.4	67.4	32.6	9.3	1,775	1,610

E スラッジ	92.4	4.0	3.6	52.6	47.4	—	3,350	3,080
	90.3	3.4	6.3	35.1	64.9	—	3,500	3,210
	93.1	3.3	3.6	47.8	52.1	6.1	3,430	3,130
平 均	91.9	3.6	4.5	45.2	54.8	6.1	3,430	3,140

注) * 600°C, 2 Hr 強熱減量から求めた

** 試料 1g を 10 ml の水に懸濁, ろ過後測定

表 2.7 試料スラッジ中の主成分分析結果*

(単位%)

スラッジ	強熱** 減 量	C	H	N	S	Cl	酸 不 溶 分	SO ₄ (SO ₃)	PO ₄ (P ₂ O ₅)	CO ₂ ***	Ca	Mg	Al	Fe	Na	K
D	52.7	20.4	3.2	2.6	1.2	1.0	2.8	0.3 (0.2)	0.3 (0.2)	13.3	18.9	0.5	6.2	1.2	0.3	<0.1
E	66.9	31.9	5.4	5.7	0.57	0.6	12.8	6.0 (5.0)	0.2 (0.1)	—	0.3	0.2	6.2	3.4	0.1	<0.1

注) * いずれの値も風乾試料に対する重量百分率である

** 800°C, 2 Hr 強熱減量から求めた

*** HCl 分解減量

表 2.8 試料スラッジ中の微量成分分析結果*

(単位 μg/g=ppm)

	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Mn	CN
D スラッジ	45	1100	900	85	370	150	1.4
E スラッジ	120	290	643	307	68	61	9.6

* いずれも風乾試料に対する値である

固形分中の可燃分の量はEスラッジの方が多く、Eスラッジの灰分は50%以下であり、表2.7の元素分析結果によれば、炭素、水素の含有率がDスラッジにくらべ高くなっている。発熱量は、この点を反映して、Dスラッジに比較してEスラッジは約2倍の値を示している。

無機物についてみると、Dスラッジはカルシウム分が多い。これは、脱水時の薬剤添加によるものと考えられる。鉄分は、Eスラッジに多く、工場排水中に含まれる鉄の影響によるものであろう。

微量成分についてみると、Dスラッジは下水スラッジとしては銅、クロム、ニッケル等の重金属成分の濃度が高い。これは、試料を提供している処理場が多くの工場廃水を受け入れていることによるものと考えられる。カドミウムおよび鉛については、もともと少量しか含まれていなかったために、前述したようにそれらの硝酸塩を水溶液にして添加した。Eスラッジは工場廃水処理スラッジであるため、無添加であ

るにもかかわらず全般的に重金属濃度は高く、とくにシアンが約 $10 \mu\text{g/g}$ 含まれていることは注目に値する。

1.3 実験条件

(1) 炉内条件

本研究にとって、炉の運転条件と有害物質の挙動との関係を把握することは、最も重要なことの1つであるので、以下に記すように、炉内条件として、炉出口空気比と炉内温度の組み合わせを、1スラッジについて6通り設定した。それらの条件を表2.9に示す。ここで、炉内温度としては、炉の下段温度、すなわ

表 2.9 炉内条件（目標値）

スラッジ	Run	炉出口空気比 (一)	炉 内 温 度 (°C)
A	1	2.0	800
	2	1.5	800
	3	2.0	900
	4	1.5	900
	5	2.0	1,000
	6	1.5	1,000
B	7	2.0	800
	8	1.5	800
	9	2.0	900
	10	1.5	900
	11	2.0	1,000
	12	1.5	1,000

ち、後に示す図 2.3 において測定点④の温度をとった。炉出口の空気比は、一応、表に示した値を目標としたが、必ずしも定常的にこの値に制御できたわけではない。

(2) スラッジ供給量

実験に使用した炉は先に示したとおり、公称 $380 \text{ kg} \cdot \text{湿スラッジ}/\text{Hr}$ の能力であるが、実験では $100 \text{ kg} \cdot \text{湿スラッジ}/\text{Hr}$ のスラッジ供給速度とした。これは、試料スラッジを大量に確保することが困難であったことによる。過小負荷運転であったため、炉内でのスラッジの攪拌、移送は完全であった。正常負荷運転となる場合には、多段炉からの未燃ガス成分等の排出量は、この実験の場合より多量になることも考えられる。

1.4 測定および分析方法

1.4.1 運転条件の測定

(1) 炉内温度

炉内各点の温度測定には、Cromel-Almel 熱電対を使用し、自動記録した。測定位置は図 2.3 に示したとおりである。

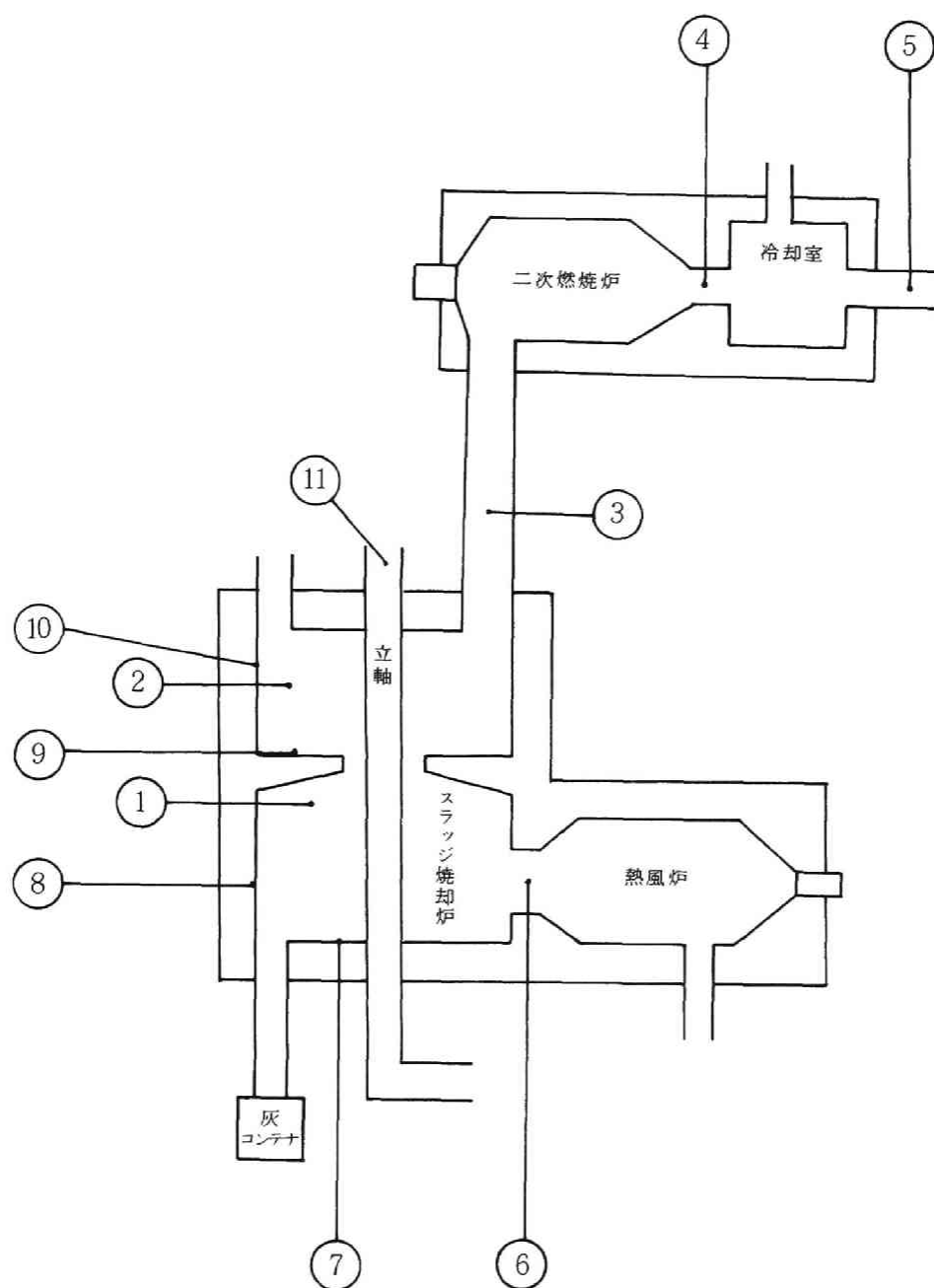


図 2.3 炉内各部温度測定点

(2) 気温・温度

アルコール温度計にて、乾球温度、湿球温度を測定した。

(3) 気体流速

燃焼用空気および排ガスの流速測定には、オリフィスを用い、図 2.4 に FI で示す各点で測定した。

(4) 燃料流量

歯車式積算流量計によって燃料消費量を測定し、流量を求めた。測定点は図 2.4 中に FS で示した。

(5) 炉内圧力

炉内圧力は、U字管マノメータによって、図 2.4 中に PI で示した各点において測定した。

1.4.2 試料の採取および分析

スラッジ中に含まれる有害物質は、焼却操作によって、焼却残渣（灰）中と燃焼排ガス中に分配されることになる。したがって、有害物質の挙動を明らかにするためには、入力であるスラッジと出力である灰および燃焼排ガスのそれぞれについて有害物質の量を測定しなければならない。そこで、図 2.5 に示した採取点において分析試料を採取した。各点における主な測定項目は表 2.10 に示したとおりである。また、各分析項目について採用した分析方法は表 2.11 に一括して示した。

表 2.10 測定項目

	① スラッジ	② 焼 却 灰	③ 燃焼ガス	④ 燃焼ガス	⑤ 燃焼ガス
測定項目	投入量	重 量	水 分	水 分	ばいじん量 金 属
	水 分	水 分	CO ₂	CO ₂	
	灰 分	強熱減量	SO _x	SO _x	
	可燃分	金 属	NO _x	NO _x	
	発熱量	精度分布	HCl	HCl	
	CHNS		NH ₃	HCN	
	金 属		O ₂		
	CN				

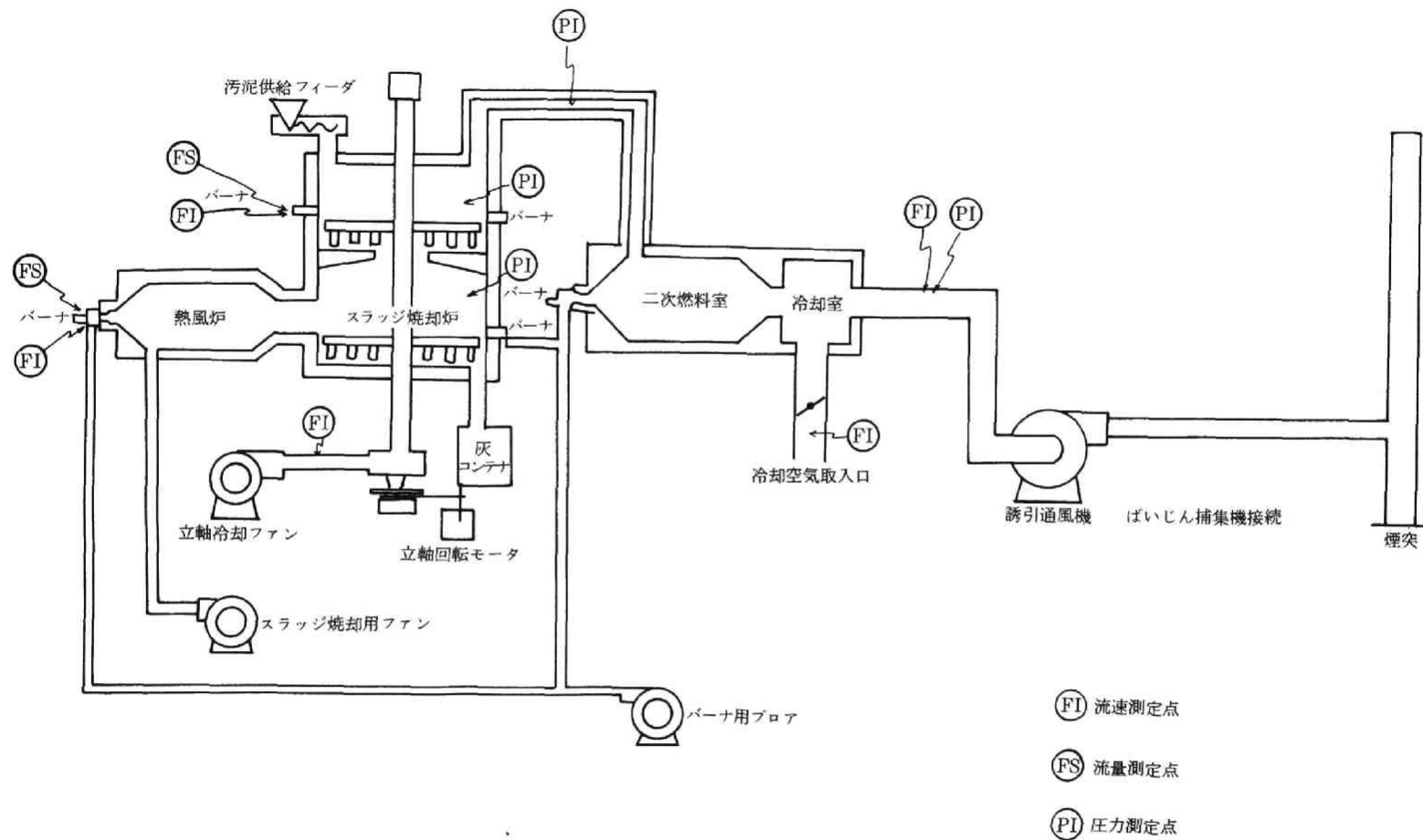


図 2.4 流速，流量，圧力の測定点

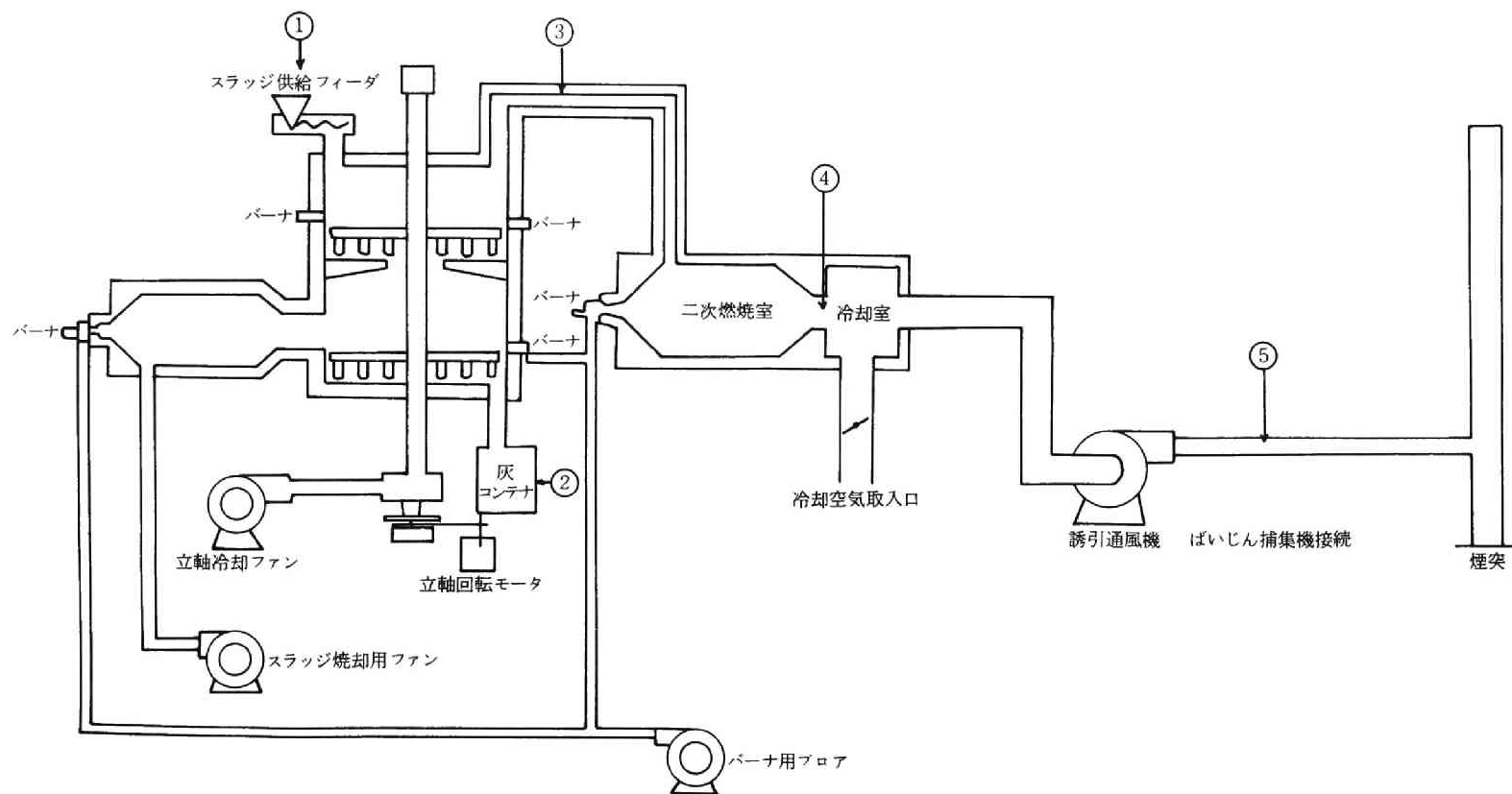


図 2.5 試料採取点

表 2.11 分 析 方 法

	分 析 項 目	分 析 方 法
ス ラ ッ ジ	水 分	乾 燥 減 量
	灰 分	強 熱 残 渣
	可 燃 分	100 - (水分 + 灰分)
	発 熱 量	ボンブ熱量計
	元 素 分 析	燃 焼 法
	金 属 CN	原子吸光分析 JIS K 0109 ピリジンピラゾロン法
焼 却 灰	水 分	乾 燥 減 量
	強 熱 減 量	強 熱 減 量
	金 属	原子吸光分析
	粒 度 分 布 みかけ比重	JIS 8801 ふるい法 重量/体積
燃 焼 排 ガ ス	水 分	重 量 法
	CO ₂	吸収液法 (オルザット分析)
	SO _x	JIS K 0103 アルセナゾⅢ法
	NO _x	連続機器分析 (Dynascience Air-Pollution Monitor)
	HCl	JIS K 0107 チオシアン酸第二水銀法
	NH ₃	JIS K 0099 インドフェノール
	HCN	JIS K 0109 ピリジンピラゾロン法
	ばいじん量	JIS Z 8808 ろ紙法
	金 属	原子吸光分析

1.5 実測データの処理法

有害物質を含むスラッジを焼却処理した際の有害物質の挙動を調べるためには、各有害物質の焼却灰中、排ガス中濃度ばかりでなく、スラッジの単位重量を焼却した際の焼却灰中あるいは排ガス中有害物質量として把握しなければならない。つまり、有害物質の固形物（焼却灰）中、気体（排ガス）中への分配の原単位として求める必要があるのである。

ところで、1.2においても述べたように、投入スラッジおよび灰については、含水率を測定した条件（絶乾状態）と有害物質を分析した条件（風乾状態）が異なるので、この点の補正が必要となる。

そこで、湿潤状態を ws、絶乾状態を DS、風乾状態を ds で表わして、有害物質の焼却灰中、排ガス中の重量はすべて投入スラッジの ws、DS、ds 重量に対して示すことにした。使用した記号の一覧表を表 2.12 に示す。

このように記号を定義すると、まず、

$$F' = \left(1 - \frac{w}{100}\right) F \quad (2.1)$$

が成立する。つぎに、焼却操作を有機物量の減少として捉え、投入スラッジおよび灰の強熱減量値を用いて、

表 2.12 使 用 記 号 説 明 表

投入 スラ ッ ジ	F	湿潤スラッジ投入速度 (kg・ws/Hr)	w	含水率 (%)
	F'	(絶乾)スラッジ投入速度 (kg・DS/Hr)	C'	絶乾基準有害物質濃度 (mg/kg・DS)
	\widetilde{F}	(風乾)スラッジ投入速度 (kg・ds/Hr)	\widetilde{C}	風乾基準有害物質濃度 (mg/kg・ds)
	M'	絶乾基準有害物質質量 (mg/kg・DS)	v'_s	強熱減量 (DS 基準) (mg/kg・DS)
	\widetilde{M}	風乾基準有害物質質量 (mg/kg・ds)	\widetilde{v}_s	強熱減量 (ds 基準) (mg/kg・ds)
焼 却 灰	F'_A	(絶乾)焼却灰排出速度 (kg/Hr)	C'_A	絶乾焼却灰中有害物質濃 度 (mg/kg)
	\widetilde{F}_A	(風乾)焼却灰排出速度 (kg/Hr)	\widetilde{C}_A	風乾焼却灰中有害物質濃 度 (mg/kg)
	M'_A	絶乾基準有害物質質量 (mg/kg・DS)	v'_A	強熱減量 (絶乾基準)(%)
	\widetilde{M}_A	風乾基準有害物質質量 (mg/kg・ds)	\widetilde{v}_A	強熱減量 (風乾基準)(%)
排 ガ ス	Q	排ガス量 (Nm ³ /Hr)	C_G	有害物質濃度 (mg/Nm ³)
	M'_G	絶乾基準排ガス中有害物 質量 (mg/kg・DS)		
	\widetilde{M}_G	風乾基準排ガス中有害物 質量 (mg/kg・ds)		

$$\widetilde{F}_A = \left(1 - \frac{\widetilde{v}_s}{100}\right) \widetilde{F} / \left(1 - \frac{\widetilde{v}_A}{100}\right) \quad (2.2)$$

$$F'_A = \left(1 - \frac{v'_s}{100}\right) F' / \left(1 - \frac{v'_A}{100}\right) \quad (2.3)$$

となる。ここで、焼却灰は風乾状態と絶乾状態で変化がないと仮定すると、

$$F'_A = \widetilde{F}_A \quad (2.4)$$

$$v'_A = \widetilde{v}_A \quad (2.5)$$

と近似することができる。このようにすると、(2.2)～(2.5)式によって、

$$\widetilde{F} = \left(1 - \frac{v'_s}{100}\right) F' / \left(1 - \frac{\widetilde{v}_s}{100}\right) \quad (2.6)$$

となる。なお、上記の各式中の強熱減量の値は、600℃、2Hr、および800℃、2Hrの2条件で測定されたデータが区別なく使われることになるが、生スラッジの場合の強熱減量の測定において、600℃と800℃の測定温度の差による強熱減量の差は非常に小さいことがわかっている¹⁾ので、問題はないものと考えられる。

焼却灰の排出量は、前日の焼却灰を集めて重量測定を行なうことによって求めたので、その信頼性は他の測定値とくらべて低いといわざるを得ない。これに対し投入スラッジ重量は、投入ごとに秤量、記録した結果であるので、投入スラッジ量および強熱減量の測定結果から灰の排出量を推定することを試みた。

まず、(2.1)式によって、投入スラッジ量とスラッジ含水率とから、絶乾スラッジの投入量 F' が求まる。この F' の値と強熱減量の測定結果を用いて (2.6) 式により風乾状態の投入スラッジ量 \widetilde{F} が求まる。つぎに、(2.2)式を用いることによって、排出する焼却灰量 \widetilde{F}_A を求めることができる。実際このようにして焼却灰の排出量を推定した結果は後に示す表 2.16 のようになり、実測値 F_A^* ともよく一致した。

つぎに、焼却による可燃分（強熱減量）の減少という点に着目して、焼却率（可燃分分解率） $y(\%)$ を (2.7) 式のように定義する。

$$y = \{ (\widetilde{v}_s \widetilde{F} / 100 - \widetilde{v}_A \widetilde{F}_A / 100) / (\widetilde{v}_s \widetilde{F} / 100) \} \times 100$$

$$= \{ (\widetilde{v}_s \widetilde{F} - \widetilde{v}_A \widetilde{F}_A) / (\widetilde{v}_s \widetilde{F}) \} \times 100 \quad (2.7)$$

単位（風乾）スラッジ投入量当りの灰中および排ガス中有害物質量は、明らかに、つぎの 2 式で計算できる。

$$\widetilde{M}_A = \widetilde{C}_A \widetilde{F}_A / \widetilde{F} \quad (\text{mg/kg} \cdot \text{ds}) \quad (2.8)$$

$$\widetilde{M}_G = C_G Q / \widetilde{F} \quad (\text{mg/kg} \cdot \text{ds}) \quad (2.9)$$

1.6 実験結果

1.6.1 運転結果

炉の運転結果に関して計測した諸量を各 Run について表 2.13 に示した。とくに、炉内各部での温度測定結果の例を示したのが図 2.6 である。下段温度は、実験条件として設定した温度にほぼ制御されており、満足できる結果であるといえる。炉床や炉壁の温度は実験期間中徐々に上昇しているが、これは、夕方消火し朝から運転を開始する断続運転をしているために、止むを得ない結果であるといえる。

排ガスは、冷却室で大量の冷空気と混合して冷却されるため、 300°C 以下である。二次燃焼室出口温度は Run を通じて $650 \sim 750^\circ\text{C}$ に得られた。この炉では、軸冷却用空気は燃焼に関与しない構造となっている。したがって、燃焼に関与する空気は、熱風炉一次空気および二次空気ならびに二次燃焼室用空気である。燃焼用空気量、排ガス量ともに時間的変動は非常に小さい。

燃料油消費量は、D スラッジに対して熱風炉用 $60 \sim 100 \ell/\text{Hr}$ 、二次燃焼室用 $30 \sim 60 \ell/\text{Hr}$ 、E スラッジに対して熱風炉用 $90 \sim 120 \ell/\text{Hr}$ 、二次燃焼室用 $30 \sim 60 \ell/\text{Hr}$ である。D スラッジにくらべ、E スラッジ焼却の際に燃料消費量が若干多いのは、E スラッジの含水率が高いため、炉内温度を保つためにより多くの燃料を必要としたためである。

炉内空気比は、必ずしも定常的に目標空気比が保持されてはいない。炉内静圧は、運転条件によってはほとんど変動していない。これは、本来、灯油バーナーを安定して燃焼させるためには、ほとんど変化できない指標である。

1.6.2 スラッジの焼却結果

焼却灰の物理的性質を表 2.14 に示した。焼却灰を蒸留水に懸濁、ろ過したろ液について測定した pH は、D スラッジ 11.5、E スラッジが 7.9 であった。D スラッジには、薬注助剤によるカルシウム分が多く含まれているため、pH が高くなっているものと考えられる。

発熱量は、E スラッジの焼却灰については測定していないが、D スラッジの焼却灰について測定した結

表 2.13 運 転 結 果

ス ラ ッ ジ	Run No	空 気 量 (Nm ³ /Hr)			燃油量 (ℓ/Hr)		空 気 比 (－)				温 度 (℃)			静 圧 (mmAg)				
		熱 風 炉		二 次 燃 焼 室	熱 風 炉	二 次 燃 焼 室	熱風炉 出 口	炉			二 次 燃 焼 室 出 口	炉 下 段	炉 上 段	炉 出 口	熱 風 炉 出 口	炉		
		一 次	二 次					下 段	上 段	出 口						下 段	上 段	出 口
D	1	565 ～680	430 ～510	238 ～250	70 ～84	37 ～38	1.5 ～1.6	1.7	2.1 ～2.5	2.0 ～2.3		810 ～820	550 ～570	535 ～555				
	2	570 ～630	180 ～240	333 ～336	57 ～74	30 ～32	1.2 ～1.8	1.2 ～1.6	2.0 ～2.2	1.6 ～1.9		790 ～835	520 ～575	490 ～535	-3.5 ～-1.0	-2.5 ～-1.5	-2.0 ～-1.0	-5.0 ～-2.0
	3	690	330	190	95 ～98	28 ～29	1.7 ～1.8	1.7	1.6 ～2.7	1.6 ～2.7		865 ～910	680 ～720	680 ～700	-1.5	-2.0 ～-1.5	-2.0 ～-1.5	-8.0 ～-6.0
	4	680	500	228	90 ～93	28 ～29	1.4	1.5	1.5 ～1.7	1.7		895 ～915	700 ～710	655 ～690	-1.5 ～-1.0	-1.5 ～-1.0	-2.0 ～-1.5	-8.0 ～-7.5
	5	600 ～630	500 ～520	182 ～185	90 ～91	51 ～52	1.4	1.2 ～1.3	1.6	1.7 ～1.8	1.6	1,000 ～1,010	750 ～760	725 ～735	-2.0 ～-1.0	-1.5 ～-1.0	-3.0	-12.0
	6	570	785	189 ～220	87 ～88	51 ～52	1.7	1.5 ～1.6	1.7 ～1.8	1.7 ～1.8	1.8 ～2.3	990 ～1,000	750 ～770	740 ～750	-1.0 ～-0.5	+0.5 ～-1.5	-3.0 ～-2.5	-13.0 ～-12.5
E	7	600 ～680	420 ～450	316 ～353	91 ～96	42 ～48	1.2 ～1.4	1.3 ～1.4	1.6 ～1.9	2.5	1.8	780 ～820	570 ～630	540 ～570	-3.5 ～-3.0	-3.0 ～-2.5	-3.5 ～-3.0	-11.5 ～-10.0
	8	780 ～830	620	250 ～281	94 ～104	34 ～37	1.7	1.8	1.7 ～1.8	1.7 ～1.8	2.0 ～2.3	790 ～840	635 ～660	610 ～640	-2.0 ～-1.0	-0.5	-3.0 ～-2.5	-13.0
	9	780 ～800	605	167 ～169	111 ～121	30 ～31	1.4	1.5 ～1.6	1.5 ～2.1	2.1	1.9	880 ～915	670 ～680	640 ～650	-3.0 ～-2.5	-1.5	-3.0	-18.0 ～-15.0
	10	780 ～800	560	182 ～211	104 ～111	44 ～46	1.3 ～1.4	1.4 ～1.5	1.6 ～1.7	1.7 ～1.8	1.6 ～2.0	895 ～920	700 ～710	680 ～690	-1.5 ～-0.5	0 ～-0.5	-2.0	-14.0 13.0
	11	480 ～600	555 ～575	182 ～185	90 ～99	49 ～58	1.3 ～1.4	1.2 ～1.4	1.6 ～1.8	1.7 ～1.8	1.6 ～1.8	1,000 ～1,010	730 ～740	705 ～715	-2.5 ～-1.5	-1.5 ～-1.0	-3.0 ～-2.5	-14.5 ～-14.0
	12	980	540 ～560	150 ～153	96 ～100	47 ～48	1.7 ～1.8	1.5	1.6 ～1.8	1.8	2.0 ～2.1	1,010 ～1,020	790 ～800	760 ～770	0 ～-0.5	0 ～-0.5	-2.5 ～-1.5	-17.0 ～-13.5
ブ ン ラ ク	0	630 ～650	540	190 ～192	88 ～96	32 ～33	1.4	1.4 ～1.5	1.9 ～2.0	2.0 ～2.2		905 ～910	670 ～685	630 ～645	-3.0 ～-2.5	-2.5 ～-2.0	-3.5 ～-3.0	-10.0 ～-9.0

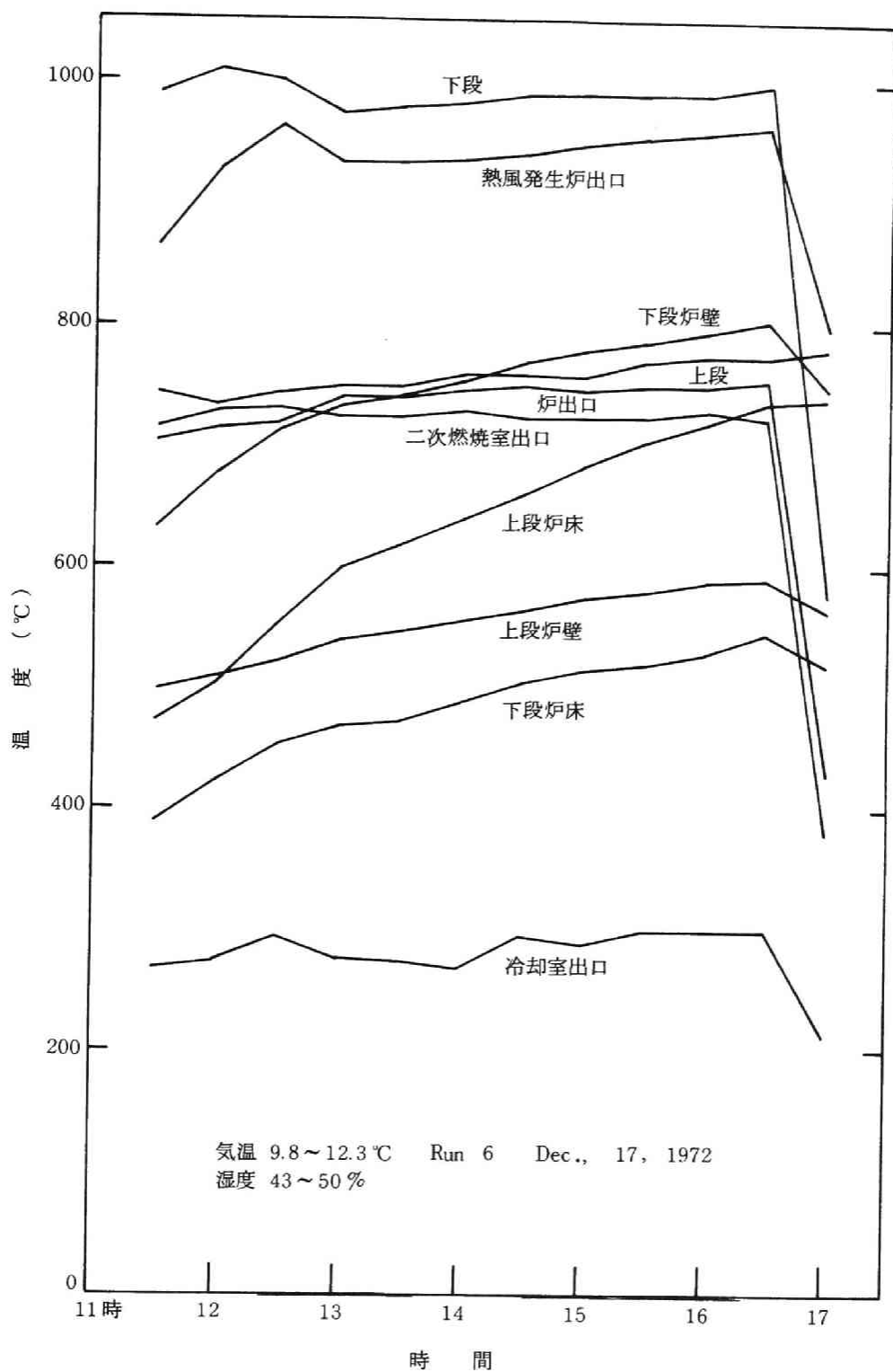


図 2.6 温度測定結果の例

表 2.14 焼却灰の物理的性質

ス ラ ッ ジ	Run No.	pH (—)	発 熱 量 (kcal/kg)	かさ比重 (—)	粒 度 分 布 (%)					
					mm					
					～5.660	5.660 ～3.360	3.360 ～1.190	1.190 ～0.500	0.500 ～0.125	0.125～
D	1	11.5	< 50	0.43	39.6 100.0	26.4 60.4	20.6 34.0	4.8 13.4	4.0 8.6	4.6
	2	—	< 50	0.61	16.6 100.0	23.4 83.4	25.2 60.0	9.4 34.8	9.8 25.4	15.6
	3	—	< 50	0.58	14.6 100.0	20.4 85.4	21.4 65.0	11.4 43.6	11.6 32.2	20.6
	4	—	< 50	0.52	22.6 100.0	24.4 77.4	26.6 53.0	12.4 26.4	8.4 14.0	5.6
	5	—	< 50	0.53	17.6 100.0	20.6 82.4	30.2 61.8	15.2 31.6	9.6 16.4	6.8
	6	—	< 50	0.51	35.6 100.0	36.6 64.4	16.0 27.8	3.6 11.8	3.2 8.2	5.0
E	7	7.9	—	0.46	10.0 100.0	18.6 90.0	31.2 71.4	32.4 40.0	3.8 7.8	4.0
	8	—	—	0.45	3.6 100.0	7.0 96.4	33.0 89.4	45.0 56.4	5.8 11.4	5.6
	9	—	—	0.55	5.6 100.0	6.0 94.4	19.4 88.4	43.2 69.0	15.4 25.8	10.4
	10	—	—	0.44	23.4 100.0	15.4 76.6	33.2 61.2	23.2 28.0	2.8 4.8	2.0
	11	—	—	0.54	12.4 100.0	13.8 87.6	23.4 73.8	35.6 50.4	11.0 14.8	3.8
	12	—	—	0.58	2.0 100.0	4.8 98.0	19.0 93.2	39.4 74.2	25.8 34.8	9.0

果では、いずれも 50 kcal/kg 以下であり、後に述べる焼却率とも関連するが、ほとんどの有機物が焼却されてしまっていることがわかる。

かさ比重は、D スラッジ、E スラッジいずれの焼却灰についても 0.4～0.6 であった。

粒度分布の測定結果によれば、焼却灰は十分微細な粒子になっていることがわかる。これは、焼却炉へのスラッジの投入負荷が過小であり、ほぼ完全焼却に近い状態で運転されていること、また、もちろん灰の溶融が起こるような温度ではないことによる。とくに、E スラッジの焼却灰は、D スラッジのそれにくらべ粒度が小さいが、これは、前者の含水率が高いため、100 kg 湿スラッジ/Hr という同一のスラッジ投入速度では、後者より固形分負荷が少ないため、攪拌の効果が大きいことにも原因があろう。また表 2.7 にもみたように、E スラッジ灰分は、D スラッジ灰分にくらべ、カルシウムが少なく、焼却灰中の酸化鉄、アルミナの含有量が相対的に高くなることも粒度を小さくする原因の 1 つとなるであろう。

焼却灰の強熱減量測定結果を表 2.15 に示した。焼却灰の強熱減量は非常に小さく、ほぼ完全焼却されているといえる。

1.5 で述べた計算方法によって、焼却灰の排出量を推定し、強熱減量についての物質収支をとり、(2.7) 式により焼却率(可熱分分解率)を求めた結果が表 2.16 である。この結果によれば、灰排出量の推定値は実測値ともよく一致しこの推定が妥当であることを示している。有機物の分解度という観点から定義

表 2.15 焼却灰の強熱減量

スラッジ	Run No.	強熱減量 (%)	スラッジ	Run No.	強熱減量 (%)
D	1	1.6	E	7	1.4
	2	0.9		8	1.4
	3	3.8		9	1.4
	4	1.0		10	3.9
	5	1.0		11	1.5
	6	1.5		12	0.7

表 2.16 灰排出量と焼却率

スラッジ	Run No.	スラッジ 強熱減量 \widetilde{v}_s (%)	焼却灰 強熱減量 \widetilde{v}_A (%)	灰排出量 (kg/Hr)		焼却率 y (%)
				推定値 \widetilde{F}_A	実測値 F_A^*	
D	1	52.7	1.6	21.6	—	98.5
	2	"	0.9	21.4	24.6	99.2
	3	"	3.8	22.1	20.6	96.5
	4	"	1.0	21.4	17.2	99.1
	5	"	1.0	21.4	18.0	99.1
	6	"	1.5	21.6	16.8	98.6
E	7	66.9	1.4	3.7	3.4	99.3
	8	"	1.4	3.7	3.1	99.3
	9	"	1.4	3.7	2.8	99.3
	10	"	3.7	3.8	3.5	98.0
	11	"	1.5	3.7	4.6	99.3
	12	"	0.7	3.7	2.6	99.7

した焼却率は、いずれの Run でも 98% 以上であり、下段温度 800℃ 以上の条件で、スラッジ中の有機物は十分に分解・焼却されていることがわかる。

焼却灰中の主成分の分析結果は表 2.17 に示したとおりである。アルカリ、アルカリ土類金属は、一部が炭酸塩の形で存在しているもののほとんどは酸化物の形であるものと考えられる。なお、塩素および一部の一部は固相（焼却灰）中に固定されている。これらの収支関係については後述する。

表 2.17 焼却灰中の主成分

スラッジ	Run No.	SO ₄ (SO ₃)	PO ₄ (P ₂ O ₅)	Cl	CO ₂	Ca (CaO)	Mg (MgO)	Al (Al ₂ O ₃)	Fe (Fe ₂ O ₃)	Na (Na ₂ O)	K	酸不溶物
D	1	0.4 (0.3)	0.2 (0.2)	0.7	5.6	34.9 (48.8)	0.9 (1.5)	11.5 (21.7)	2.1 (3.1)	0.4 (0.5)	< 0.1	5.0
E	7	1.4 (1.2)	0.2 (0.2)	0.2	—	1.6 (2.2)	0.5 (0.9)	17.1 (32.4)	10.5 (15.0)	0.4 (0.5)	< 0.1	45.5

つぎに、焼却灰中の重金属すなわち、カドミウム、鉛、銅、クロム、ニッケル、マンガンの分析結果は表 2.18 に示したとおりである。原スラッジおよび焼却灰中の重金属濃度を示したのが図 2.7 である。い

表 2.18 焼却灰中の微量成分

(単位 $\mu\text{g/g}$)

スラッジ	Run No.	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Mn
D	1	35	140	2,000	2,100	730	290
	2	32	130	2,100	2,200	710	260
	3	45	95	2,100	2,200	690	280
	4	35	120	2,000	2,100	730	280
	5	32	50	2,100	2,100	720	270
	6	30	50	2,000	2,100	780	280
E	7	150	770	840	2,100	330	200
	8	160	780	790	2,000	200	180
	9	220	810	810	2,000	180	170
	10	140	750	670	1,800	210	170
	11	70	740	750	1,800	290	200
	12	85	770	720	1,800	200	190

ずれも乾燥重量当たりの重金属の重量で示してあるので、焼却過程で重金属の揮散が起これなければ、焼却灰中の濃度は原スラッジ中濃度に比べ高くなる。すなわち、重金属の焼却灰への濃縮が起これるはずである。図によれば、この濃縮現象は銅、クロム、ニッケル、マンガンについて顕著であるが、他の金属すなわちカドミウムや鉛についてはこの傾向が小さいかあるいは認められない。すなわち、これらの金属は後に述べるように焼却灰中に残留せず、排ガス中あるいは飛散ばいじん中に含まれる量が多くなる。

誘引通風機出口において、ばいじん試料を採取し、ばいじん濃度を測定し、さらにこのばいじん試料中のカドミウム、鉛、銅の含有量を分析した。ばいじん濃度とばいじん中の重金属の分析結果を表 2.19 に示した。表にみるように、ばいじん濃度は、採取位置までの長い煙道と冷却用空気による希釈効果のために低い値となっている。ばいじん中の重金属濃度は高く、カドミウム、鉛、銅ともに $10^3 \sim 10^4 \mu\text{g/g}$ のオーダーの数値となっている。揮散しやすい金属であるカドミウムおよび鉛については、灰中の濃度が $10 \sim 10^2 \mu\text{g/g}$ のオーダーであることと比較すると、ばいじん中への濃縮の程度が非常に高いことがわかる。これらのばいじん中の重金属濃度の分析結果と排ガス量の実測値とから、スラッジ中の重金属がばいじん中に移行する量が計算できるが、この計算結果はバラツキが大きく、物質収支を求める数値としては適当ではなかった。これは、排ガス量の変動とともに、ばいじん測定に用いた円筒ろ紙からの重金属の溶出・分析操作が複雑であるために誤差が生じやすい点に起因しているものと考えられる。したがって、以下の考察では、原スラッジおよび焼却灰中の重金属分析結果の数値をもとにして議論を進めることにした。

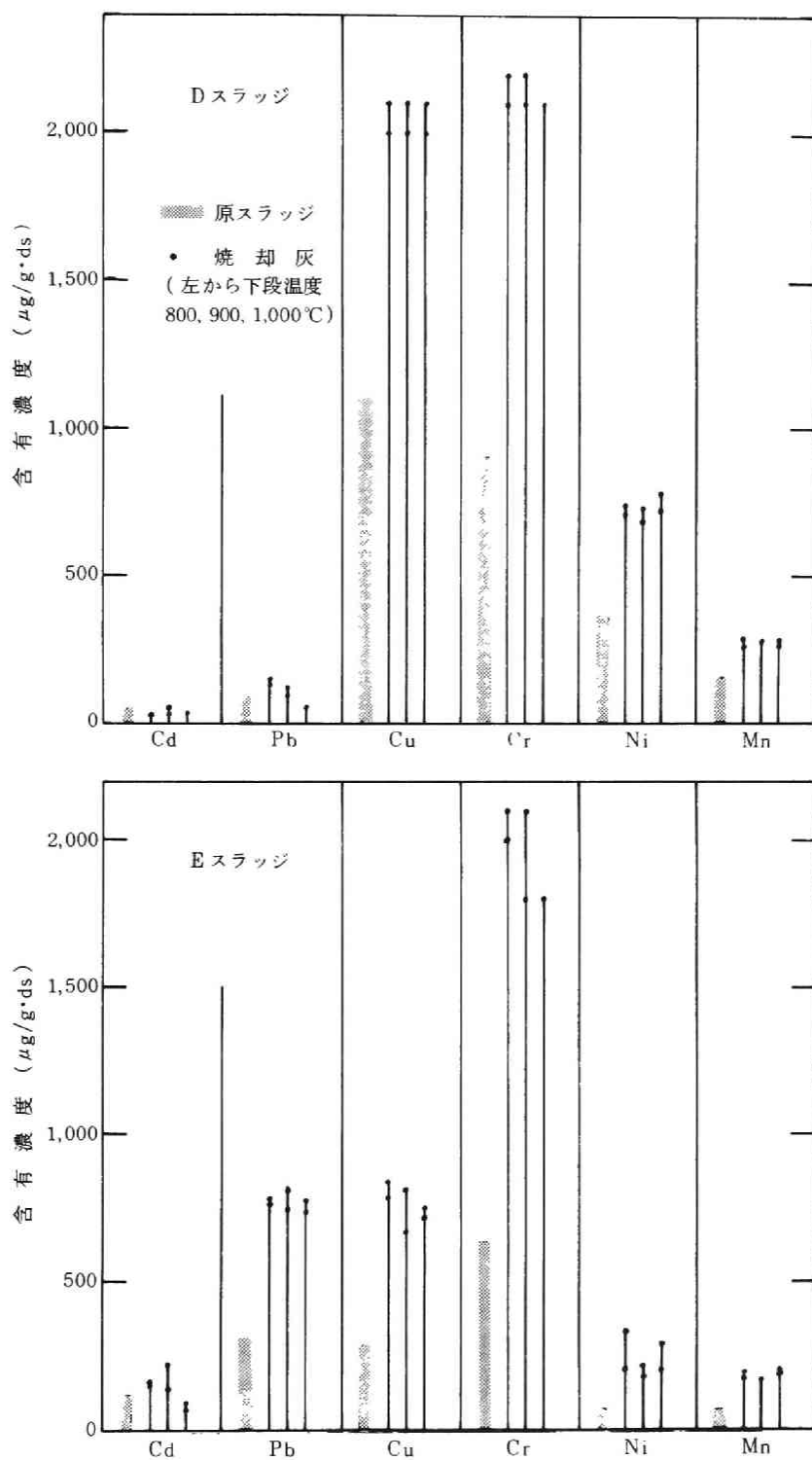


図 2.7 原スラッジおよび焼却灰中の重金属

表 2.19 ばいじんの分析結果

スラッジ	Run No.	採取（開始）時間	ばいじん濃度 (mg/Nm ³)	ばいじん中重金属(%)		
				Cd	Pb	Cu
D	1	14 : 00	54	0.15	0.19	—
		15 : 15	41	0.20	0.33	—
	2	11 : 20	—	0.15	0.00	—
		13 : 45	32	0.41	0.83	—
		15 : 00	27	0.48	0.76	—
	3	13 : 27	33	0.12	0.10	—
		15 : 05	21	0.13	0.07	0.21
	4	13 : 30	56	0.09	0.20	—
		14 : 40	146	0.06	0.16	—
	5	13 : 25	122	0.02	0.01	0.20
		14 : 30	95	0.10	0.22	—
	6	13 : 30	68	0.23	0.27	0.21
		15 : 05	82	0.06	0.06	0.20
E	7	14 : 11	12	0.93	0.9	0.13
		15 : 20	10	0.19	0.11	0.13
	8	13 : 25	13	0.92	0.20	0.08
		14 : 40	7	0.15	0.08	0.09
	9	13 : 45	13	0.16	0.21	0.10
		15 : 20	9	0.82	0.22	0.10
	10	13 : 40*	—	(0.43)	(0.21)	(0.35)
		15 : 15	10	0.00	0.04	0.10
	11	13 : 37	8	0.46	0.33	0.11
		15 : 25	13	0.66	0.34	0.12
	12	13 : 20	14	0.21	0.21	0.09
		14 : 47	15	0.27	0.16	0.08

注) * 円筒ろ紙が破損した。

1.6.3 スラッジ中の有害物質の挙動

以上、焼却実験結果の概要について述べてきたが、ここで、本テーマであるスラッジ中の有害物質の挙動について少し詳しくみていくことにする。

(1) スラッジ中の重金属の挙動

原スラッジおよび焼却灰中の重金属の分析結果から焼却灰中に残留する重金属の割合を求めた結果が図 2.8 である。図では、横軸に焼却炉下段温度をとり、焼却温度による重金属の残留割合の違いを明らかにしている。銅、クロム、ニッケル、マンガンは焼却灰中の残留する割合は高いが、カドミウム、鉛は揮散し、焼却灰中の残留割合は低い。図 2.9 には、スラッジ中に含まれると考えられる各種金属化合物の分解点、昇華点、沸点の主なものを示した。詳細な考察は後節にゆずることにして、ここでは各金属についての結果を簡単に述べる。

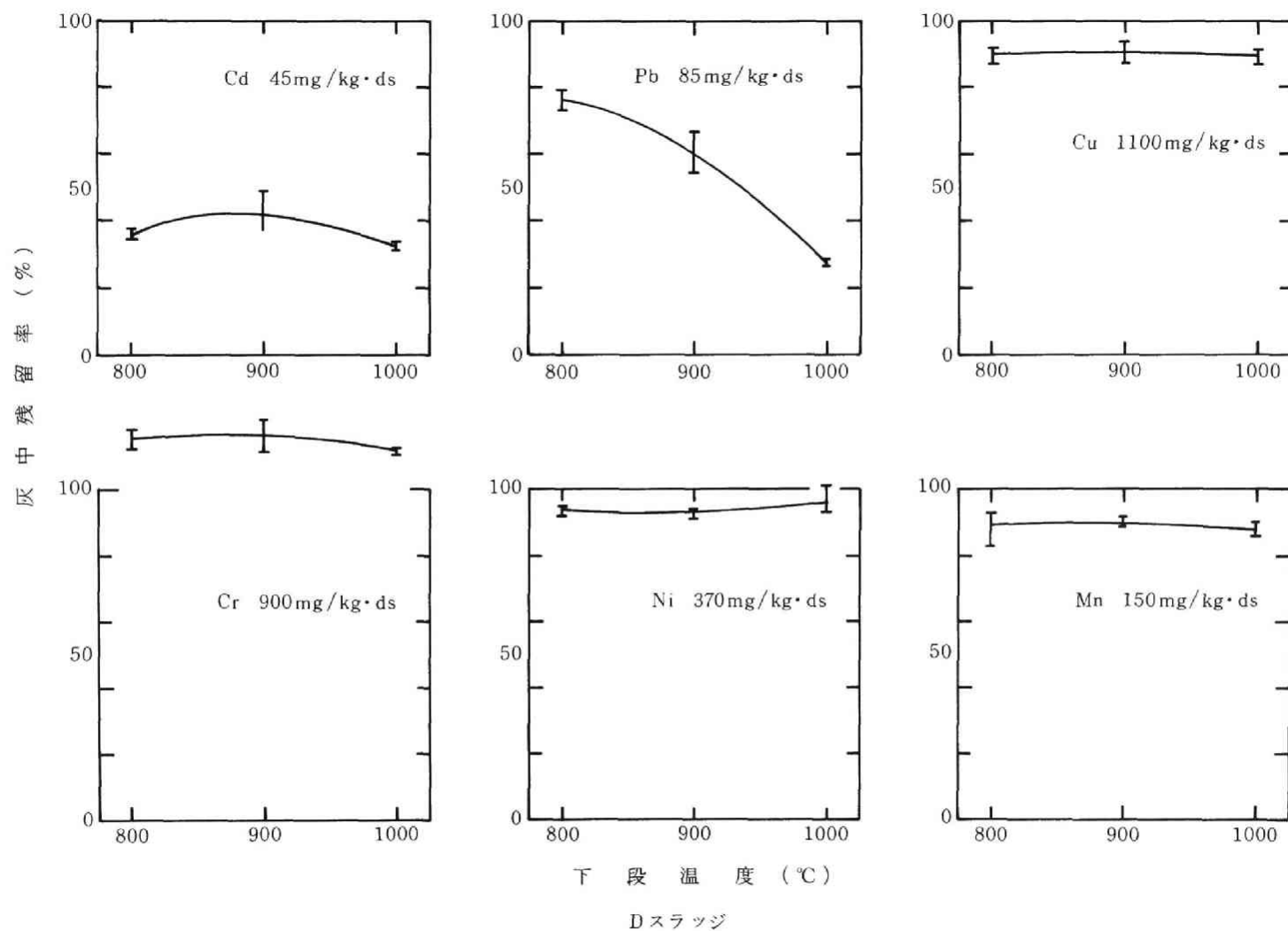


図 2.8 焼却灰中に残留する重金属

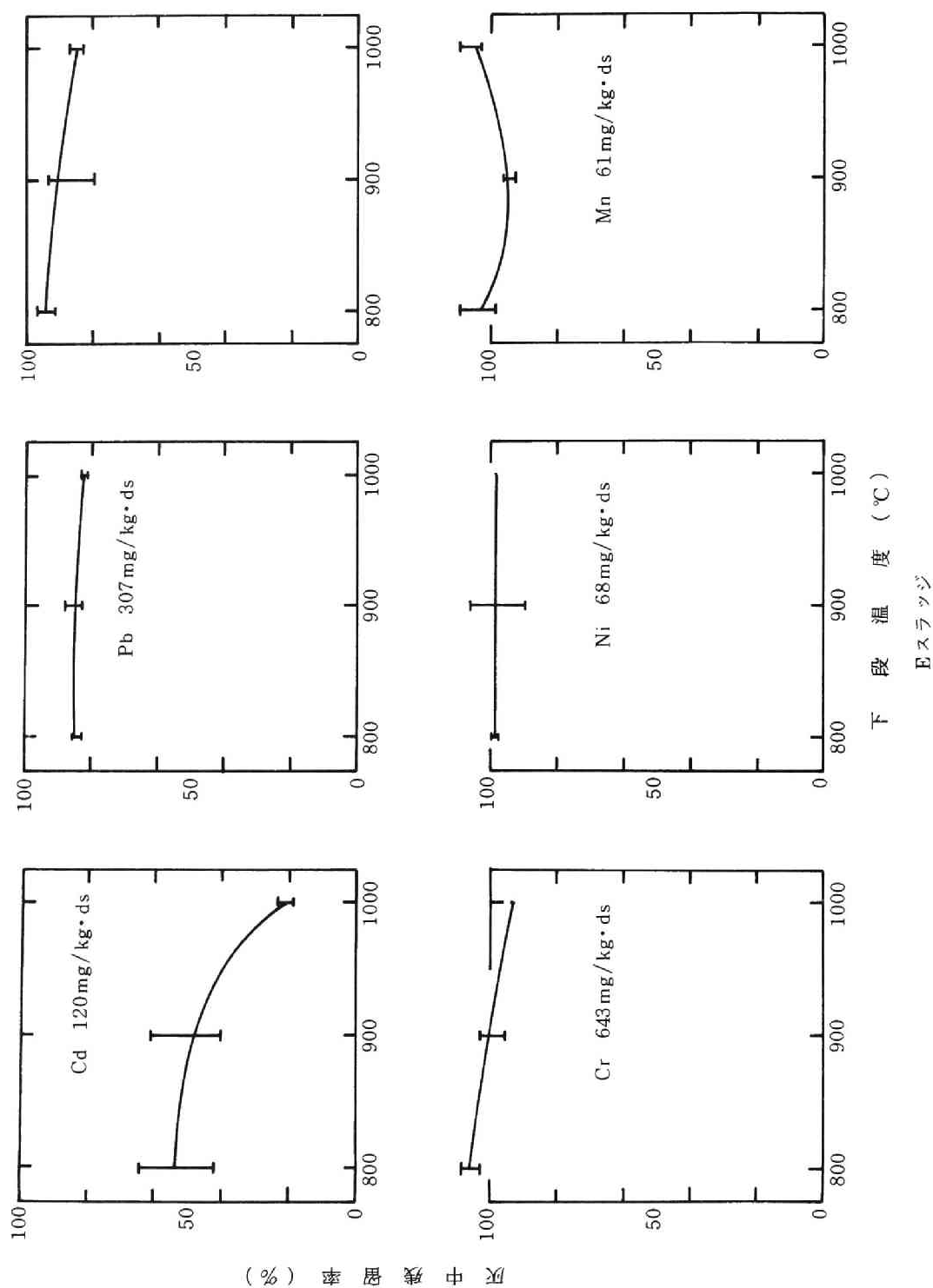
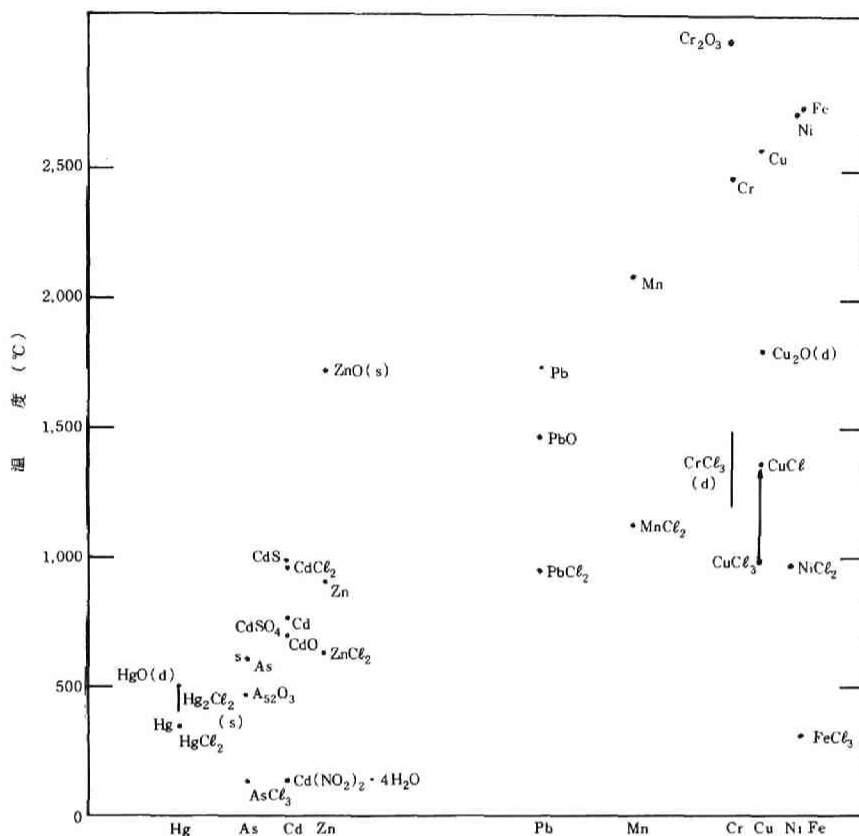


図 2.8 焼却灰中に残留する重金属
Eスラッジ



注) (d) 分解, (s) 昇華

図 2.9 重金属化合物の分解点, 昇華点, 沸点

(a) カドミウム

カドミウムは比較的低温で揮散しやすい金属の1つであり、実験においてこのことが確認された。Dスラッジでは、焼却灰中の残留百分率が800℃で34～37%，900℃で37～49%，1,000℃で32～34%であった。Eスラッジでは800℃で42～64%，900℃で40～61%，1,000℃で19～24%であった。Dスラッジに人工的に添加した硝酸カドミウムは、沸点が132℃と非常に低いが、焼却炉中では、酸化カドミウムあるいは雰囲気中の塩化水素分圧によっては塩化カドミウムとしての挙動をするものと考えられる。酸化カドミウムの昇華点は700℃、カドミウムの沸点は767℃である。塩化カドミウムの沸点は960℃となっている。多くの金属では塩化物の沸点は、金属単位あるいは酸化物にくらべ低いのが通常であるが、カドミウムについてはこの傾向が逆転している。後に述べる室内実験の結果では、カドミウムは焼却灰中にほとんど残留しなかった。このようにベンチスケールでの実験との差が生じてくるのは、排ガスのスラッジとの接触の仕方による差によるものと考えられる。堅型多段炉のような実プラントの場合には、燃焼段である下段の温度は800～1,000℃という高温であっても、排ガスは上段に進むにつれて冷却され、乾燥段では

揮散した重金属の一部は凝縮し、再びスラッジ（固相）中に含まれることになると考えられる。本実験の場合、多段炉出口温度は通常が多段炉の上段ないし炉出口温度より高めであり 500～700℃ となっているが、それでもこのような凝縮の効果は受けるものと考えられる。これに対して後述するようにベンチスケールの実験では、一旦揮散した重金属が凝縮する位置は焼却灰とは離れたタール溜となる。したがって、ベンチスケールの実験では、焼却灰中に残留する重金属の量は操作する温度条件を忠実に反映し、まさにそのために多段炉のような条件を反映しないことになる。

上述のように、ほぼ完全焼却に達する温度でスラッジを焼却した場合、スラッジ中のカドミウムのうち 60～80 % が排ガス中に揮散することになるが、揮散したカドミウム化合物は煙道内で冷却され、その一部は凝縮するか、また他の核に付着し除去されることになる。

(b) 鉛

D スラッジでは、焼却灰中の残留物が、800℃ で 74～79 %、900℃ で 55～67 %、1,000℃ で 28 % である。E スラッジは、800℃ で 84～85 %、900℃ で 84～88 %、1,000℃ で 80～84 % となっている。D スラッジについては、温度による残留率の差が明確にでているが、E スラッジについては、さほど明確ではない。D スラッジ中の鉛は硝酸鉛として人工的に添加したものであり、これは高温下で分解して鉛もしくは酸化鉛あるいは雰囲気中の塩化水素分圧によっては塩化鉛としての挙動をするものと考えられる。他方、E スラッジに含まれている鉛の存在形態は不明であり、熱的に安定な形で鉛が含まれていたとも考えられる。焼却灰中の残留百分率でみると、D スラッジと E スラッジではかなりの差があるが、揮散した量でみると大差はない。すなわち、スラッジ中の初期含有量が D スラッジは 85 mg/kg・ds、E スラッジでは 307 mg/kg・ds であるので、1,000℃ における揮散量は、D スラッジ、E スラッジとも約 60 mg/kg・ds となる。図 2.9 にみるように、鉛の単位および酸化物は 1,400℃ 程度の高温まで安定であるのに対して、塩化鉛は沸点 950℃ であることが示しているように、比較的低温で不安定となる。したがって、揮散に關係する鉛の化合物形態としては塩化鉛が重要で、その意味で雰囲気中の塩化水素温度は重要となってくる。くわしい検討は後節にゆずるが、排ガス中の塩化水素濃度は D スラッジ焼却の場合の方が高く、鉛がより揮散しやすい状況であったといえることができる。

(c) 銅

D スラッジでは、焼却灰中の銅の残留百分率に対する焼却温度の影響はあまり認められず、85～95 % が残留している。E スラッジには焼却温度の影響が認められ、800℃ で 91～97 %、900℃ で 79～93 %、1,000℃ で 83～86 % となっている。いずれの場合も焼却灰中の残留百分率は高いが、これらの結果は後述するベンチスケールでの実験結果と異なっている。

(d) クロム

図 2.8 に示したように、800～1,000℃ においてはほとんど揮散せずに焼却灰中に残留するようである。D、E 両スラッジについて、焼却灰中のクロムの分析値は大きく、スラッジ中の初期含有量に対する残留百分率はいずれも 100 % をこえることが多かった。この傾向は、後述するベンチスケールでの実験においても認められた。したがって、分析値に系統的な誤差が含まれた可能性がある。すなわち、スラッジ中に含まれていたクロムの化合物形によらず、焼却灰中ではそのほとんどがクロムの酸化物の形になるものと

考えられ、そのために、分析の前処理においてクロムが回収される割合は、スラッジに比較して焼却灰において高くなるものと考えられる。クロムの化合物は図 2.9 にみる焼却温度程度の温度では安定であるので、揮散する量は非常に少ないということはいえる。

(e) ニッケル

図 2.8 によれば、ニッケルの揮散は少なく、800～1,000℃の温度範囲では、高々 10 % 程度と考えられる。ちなみに、酸化ニッケルは分解しやすく、ニッケル単体の沸点は約 3,000℃、塩化ニッケルの沸点は約 970℃ と高いので、通常の焼却温度では安定で、焼却灰中にそのほとんどが残留するものと考えてよい。

(f) マンガン

マンガン単体の沸点は 2,090℃、塩化マンガンのそれは 1,190℃ と高く、酸化物の形となったマンガンは高温下でも安定であるので、ほとんど揮散しないで焼却灰中に残留するものと考えられる。実験結果は図 2.8 にみたように上記のことを裏づけているといえる。

(2) 排ガス中の有害ガス成分の挙動

排ガス中に含まれる有害ガス成分として、いおう酸化物、塩化水素、シアン化水素、アンモニア、ちっ素酸化物について測定、検討した結果について述べる。これらの排ガス成分の多段炉出口における測定結果をもとにして、単位スラッジ量あたりの有害ガスの生成量を計算した結果が図 2.10 である。

助燃燃料として使用した灯油中には、いおう分が含まれていないので、排ガス中のいおう酸化物の源はスラッジ中のいおう分である。スラッジ中のいおう分がすべていおう酸化物になると仮定すれば、 SO_2 として D スラッジでは 17 g/kg・DS、E スラッジでは 7.8 g/kg・DS がいおう酸化物となる計算になる。しかしながら、実験結果によれば、いおう酸化物に変化するいおうは、D スラッジで 2.2～2.5 % と少量であり、E スラッジでは下段温度の影響を強く受け、800℃ で約 15 %、900℃ で約 17 %、1,000℃ で約 20 % となっている。このように、いおう酸化物への変換率がスラッジによって異なるのは、D スラッジがカルシウム分を 26.9 % (絶乾スラッジ当たり) 含有することから、亜硫酸カルシウムまたは硫酸カルシウムの安定な相を作りやすいのに比べ、E スラッジでは、カルシウム分が 0.7 % (絶乾スラッジ当たり) と少なく、安定な相を作りにくいために温度の上昇につれていおう酸化物の排出量が多くなったものと推察される。

アルカリやアルカリ土類金属と反応して安定化されるのは、塩素分も同様で、塩化水素として排出される割合は、D スラッジで 5～11 %、E スラッジで 13～25 % であった。

スラッジ中のちっ素分は、乾燥、熱分解段階で揮発したり、熱分解生成物として気相に移行する。これらの中には、アミン系の化合物等種々のものが含まれるものと考えられるが、熱分解・燃焼の過程が進行するにしたがい低分子化されて、アンモニア、シアン等の比較的単純な形態になるものと考えられる。ここでは、ちっ素化合物の代表的なものとして、アンモニア、シアン化水素、ちっ素酸化物をとりあげて分析を行なった。後に述べるように、空気を絶った雰囲気中の熱分解では高温になるほどアンモニアの生成が盛んになるが、一方、アンモニア自身の熱分解も進行する。また、酸素分圧がある雰囲気下では一部が酸化されて安定なちっ素分子になったり、 Fuel-NO_x に変化したりする。したがって、酸素存在下でのア

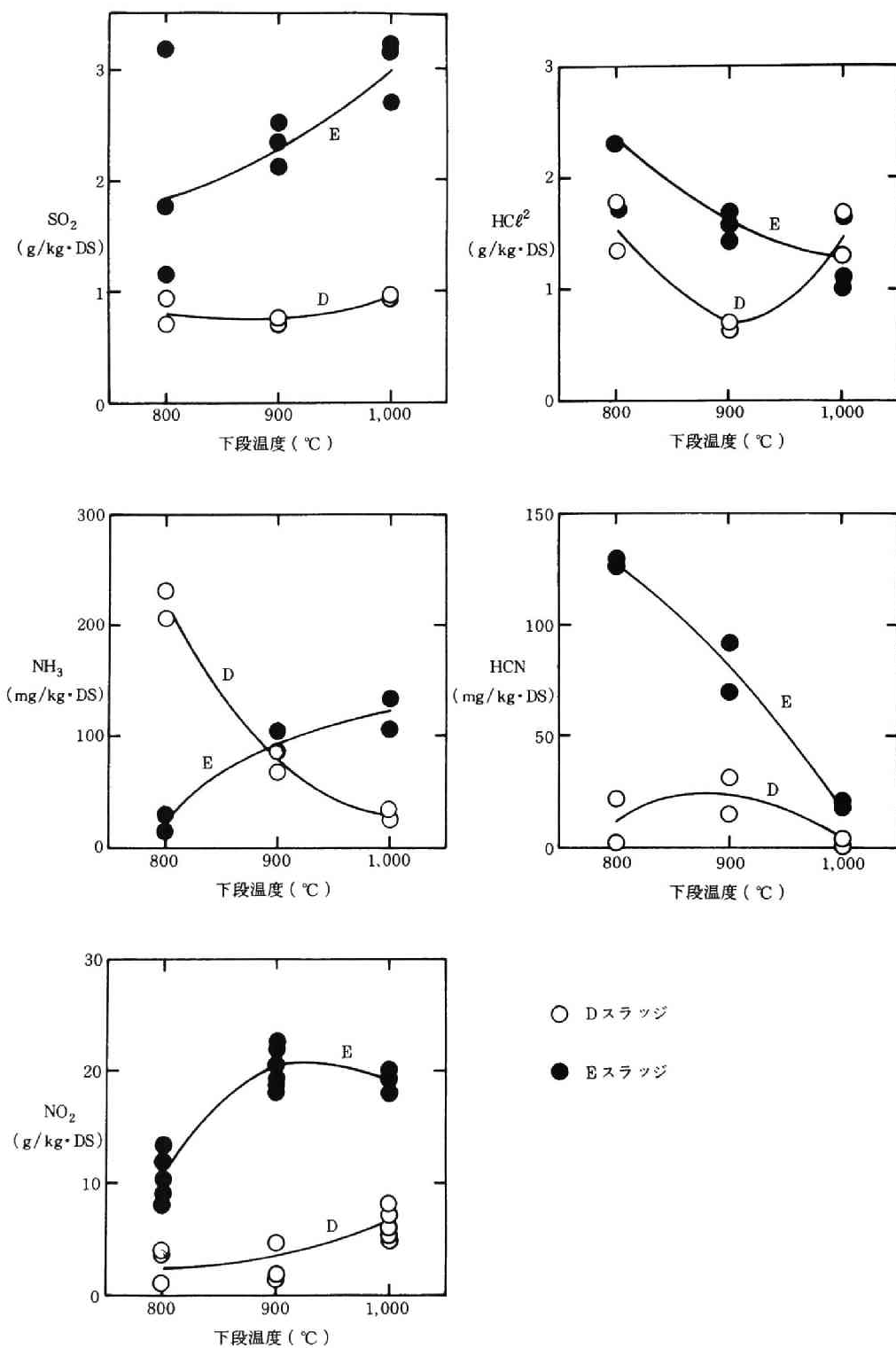


図 2.10 有害排ガスの生成量 (多段炉出口)

ンモニアの挙動は複雑で、雰囲気微妙な変化が結果に対して大きな影響を与える。図 2.10 によれば、E スラッジについては、温度上昇によるアンモニアへの分解の活発化が顕著に現われているといえるが、D スラッジの場合は逆に温度上昇によってアンモニアの分解ないし Fuel- NO_x への変換の傾向が強くて出ている。このように全く逆の傾向が出てきたことには、Run 1, 2 (スラッジ D) にくらべ Run 7, 8 (スラッジ E) の方の多段炉出口の温度が若干高かったことも原因となっていると考えられる (図 2.11)。

ちっ素酸化物は、E スラッジ焼却の場合の方が、D スラッジ焼却の場合より高い。これは、E スラッジは含水率が高く、助燃燃料量が多く必要であったために炉内の局所的高温部が大きく、Thermal- NO_x の生成量増加が推察されるうえに、スラッジ中のちっ素含有率が D スラッジに比べ高いにもかかわらずアンモニア生成量に大差がないことによるものと考えられる。

排ガス中のシアン化水素の量は、スラッジに含まれていたシアン量を大きく上まわっており、明らかに熱分解過程で合成される。E スラッジにおいてシアン化水素の生成量が多いのは、もともとスラッジ中にシアンが含まれていたことのほか、組成的に E スラッジはちっ素含有率が高いこと、さらに、E スラッジは含水率が高いために雰囲気中の水蒸気分圧が高く、“蒸し焼き”の状態になりやすいことなどがこのような結果を与えることになったのであると考えられる。

つぎに、二次燃焼の効果についてみる。多段炉のような形式の炉では、燃焼排ガスが湿スラッジ層で乾燥用ガスとして作用し、低温で排出されることになる。したがって、その排ガス中には低沸点の炭化水素等の未燃ガスやアンモニア、シアン化水素など悪臭あるいは有害ガスが含まれてくる。二次燃焼室ではこれらのガスを分解または焼却する。図 2.12 には、二次燃焼の効果を見るために、二次燃焼室出口のガス生成量と多段炉出口におけるガス生成量の割合を示した。アンモニアについてみると、二次燃焼室出口では 90～65% 分解されて 10～35% が残留しているという結果である。E スラッジの下段温度 800℃ の場合は分解率が低いが、これは、多段炉出口における生成量が非常に低かったことによるものである。シアン化水素の場合には、分解率は 90% 以上であり、二次燃焼によって簡単に分解される。これらの分解されたちっ素化合物の一部はちっ素酸化物に変化することが懸念されるが、二次燃焼によって必ずしもちっ素酸化物が増加するとはいえない。図にみるように、多段炉出口における NO_x 濃度が低い場合 (下段温度 800℃) には、二次燃焼による NO_x の増加が認められる例もあるが、多段炉出口における NO_x 濃度が比較的高い場合には、いずれも二次燃焼によって NO_x の量は減少している。これは、一部の NO_x がアンモニアやシアン化水素あるいは他の未燃の炭化水素によって還元されているものと考えられる。先の図では、同一の Run における実験結果でもばらつきが大きいことが認められた。ばらつきの原因の 1 つとして、空気比の影響を考慮していないことが考えられるので、測定時における二次燃焼室出口における総括の空気比を求め、この値に対して結果をプロットしてみた。それが図 2.13 である。図では、空気比の違いによる傾向が明確に認められ、空気比が高ければ、(二次燃 NO_x / 多段炉 NO_x) は高くなることがわかる。そして、総括空気比が約 1.5 以下となるように二次燃焼室を操作すれば、 NO_x は多段炉出口における発生量以下におさえることができることが分かった。

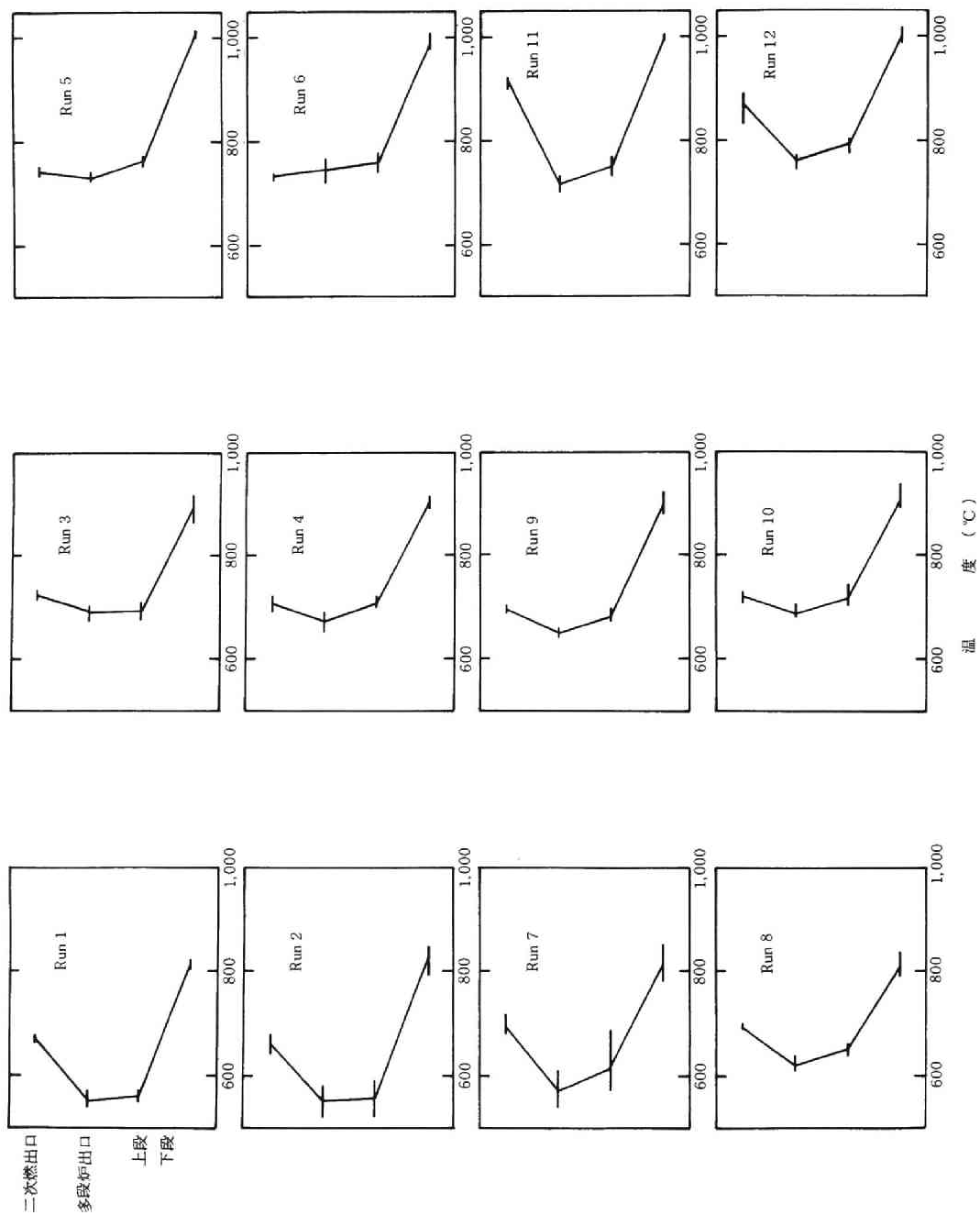


图 2.11 炉内温度分布

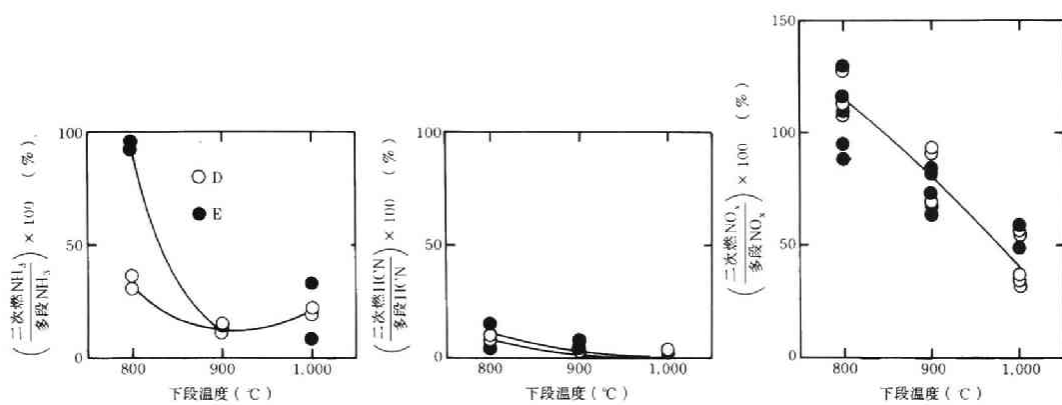


図 2.12 二次燃焼の効果

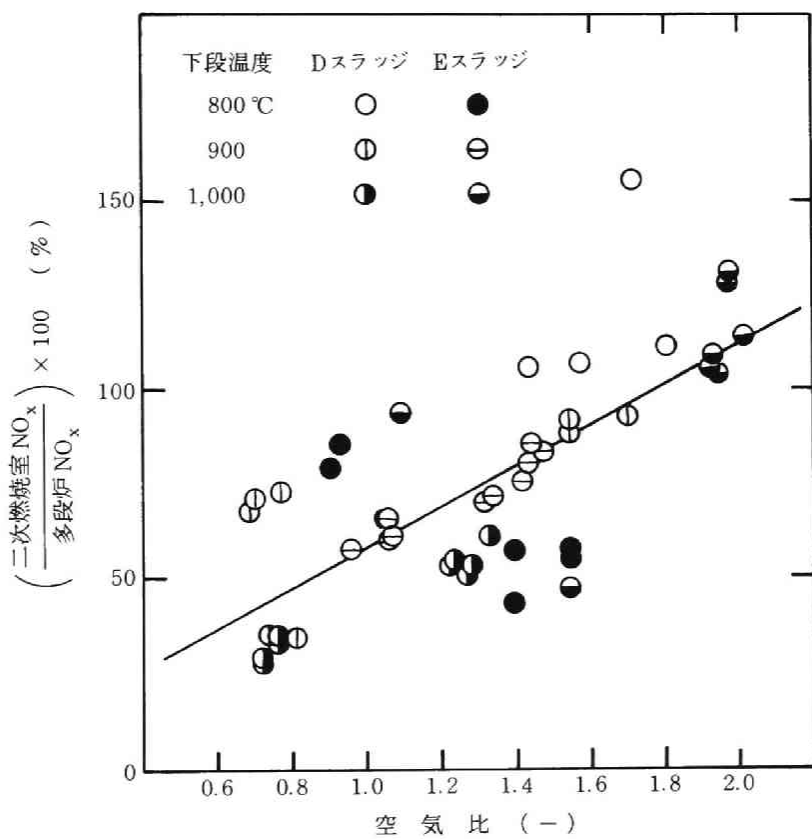


図 2.13 二次燃焼による NO_x の変化と空気比

第2節 ベンチスケールによる実験

2.1 焼却による重金属の揮散に関する実験^{12,13)}

第1節に述べたプラントによる実験に並行して、ベンチスケールの実験装置を使用してスラッジ焼却時の重金属の挙動を調べた。これは、プラントによる実験では、インプットの状態や焼却条件に変動が大きいこと、時間遅れなどによる物質収支の不確かさなどの欠点が考えられるため、これを補う意味で行なったものである。

2.1.1 実験装置と方法

実験装置のフローシートは図 2.14 に示した。、反応管は外径 30 mm、内径 26 mm、長さ 500 mm の円

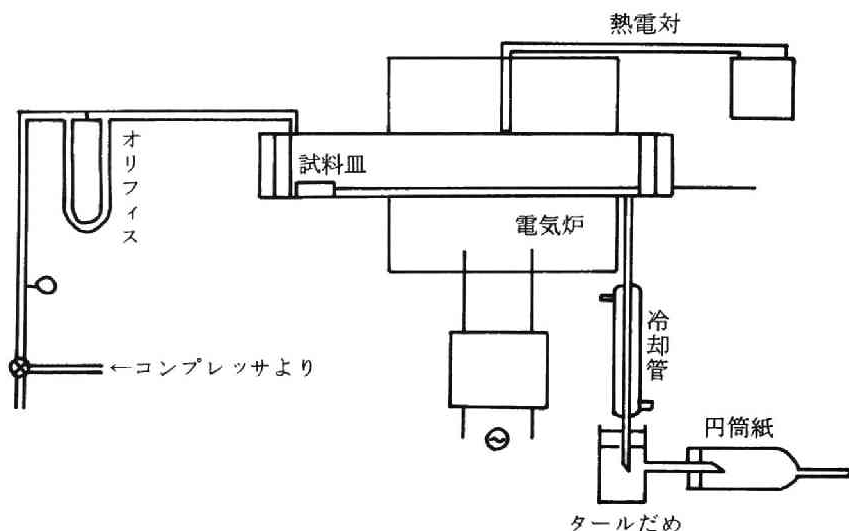


図 2.14 実験装置フローシート

筒型石英ガラス管で、電気炉にはさまれている 300 mm の部分を最高 1,000℃ まで加熱できるようになっている。湿潤状態で約 5 g の試量スラッジを入れられる石英ガラス製試料皿は、ステンレス線に引っ掛け、反応管が設定温度に達した時すばやく試料をそう入できるようにしている。温度は、電気炉上部からそう入した Cromal-Almel 熱電対を反応管に接して測定し、その測定温度を焼却温度とした。燃焼用空気は、空気圧縮機から減圧弁、流量測定用オリフィスマノメータを通じ反応管低温部より導入し、長さ 500 mm の直管式二重冷却管およびタールだめを経たのち円筒ろ紙を通過させて排出した。燃焼排ガスは冷却管によって冷却され、水分およびタール分は凝縮し、タールだめに自然流下する。使用した円筒ろ紙は東洋ろ紙セルロース製 No.84 またはガラス製 No.86 (30 mmφ×100 mm) である。

後に述べるようにして重金属を添加した試料を試料皿に入れ、ステンレス線をつけ準備したのち、温度と反応管内の空気流量を設定条件に合わせる。温度は、通常の焼却温度を考慮して 700, 800, 900℃ の 3 条件とした。供給空気流量は、20, 30, 40 cm³/sec (室温) の 3 条件を設定した。この結果、反応管内

の空気の平均線流速は表 2.20 に示す値となった。

時系列で焼却残渣の重量変化を調べる予備実験から燃焼時間は 8 分とした。強熱減量に着目すればこれらの条件で完全焼却の状態であった。

燃焼終了後、空気を送入を止めると同時に試料皿を取り出し、焼却残渣を分析に供した。反応管と冷却管は水で洗浄し、洗液はタールために流し込みタール分の分析に供した。以上の操作

によって、分析対象試料として、焼却前の原スラッジ、焼却残渣、タール分、円筒ろ紙が得られる。

亜鉛、クロム、銅およびカドミウムを含むスラッジ、焼却残渣、およびタール分はそのまま、セルローソ製ろ紙は低温灰化後硝酸－硫酸法¹⁴⁾による分解を行ない、ガラス製ろ紙は塩酸－過酸化水素法¹⁵⁾による分解のち原子吸光光度法によって分析した。原子吸光光度法にはスロットパーナーを使用し、アセチレン－空気炎によった。水銀を含む試料は、硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウムによる処理¹⁶⁾のち原子吸光還元気化循環法によって定量した。

試料スラッジには、A 下水処理場の消化薬注脱水ケーキを採取し、数種の重金属塩類を水溶液として添加した。このスラッジケーキの含水率は 74 % であった。なお、元素分析の結果は、乾物量基準で炭素 27.2 %、水素 3.6 %、ちっ素 3.6 % であった。添加する重金属の形態は、水溶性であるところから塩化物を選んだ。ZnCl₂ 約 5 g、CrCl₃・6H₂O 約 5 g、CuCl₂・2H₂O 約 7 g、CdCl₂ 約 2 g、HgCl₂ 約 5 g を蒸留水 100 ml に溶かし、この水溶液を脱水ケーキ 1 g 当たり 0.1 ml 添加した。なお、この際、亜鉛、クロム、銅およびカドミウムは混合水溶液とし、水銀のみは単独水溶液とし、試料スラッジも別途調整した。重金属の初期濃度（焼却前濃度）は調整試料の一部を分析して決定した。その結果は大略、亜鉛 4,000 ppm、クロム 800 ppm、銅 3,000 ppm、カドミウム 1,000 ppm、水銀 2,800 ppm（いずれも湿潤物基準）であった。このようにして調整した試料スラッジ約 5 g を前記試料皿に入れ燃焼実験に供した。

2.1.2 実験結果と考察

各試料中の重金属分析結果から、焼却残渣（灰）中、タール中、ろ紙中への重金属の分配率を計算して図示したのが図 2.15 である。

本実験で採っている燃焼方法では、試料スラッジは攪拌や移動の操作を受けず静止しているので、スラッジや焼却残渣の一部が粉じんとして飛散するような状態ではないといえる。したがって、ここで得た結果は、機械的操作という面では最も良好な状態での結果を与えているものといえる。図によれば、空気流量の変化による重金属の分配率への影響は認められない。焼却残渣を観察した結果によっても空気流量変化による焼却状態の変化はみられなかった。つぎに、重金属の焼却残渣への残留率を各金属単体の沸点に対して示したのが図 2.16 である。この図によれば、必ずしも沸点の差異によって一意的に揮散量の傾向を把握することができないことがわかる。すなわち、たとえば銅の沸点は 2,300℃ である¹⁷⁾にもかかわらず、700℃ の焼却で約 35 %、800℃ の焼却で約 60 %、900℃ の焼却で約 70 % 程度が揮散している。このような現象は金属単体の沸点では説明できないものである。

表 2.20 反応管内線流速
(単位 cm/sec)

温 度 流 速	700℃	800℃	900℃
20 cm ³ /s	12.5	13.8	15.1
30 cm ³ /s	18.8	20.7	22.6
40 cm ³ /s	25.0	27.6	30.2

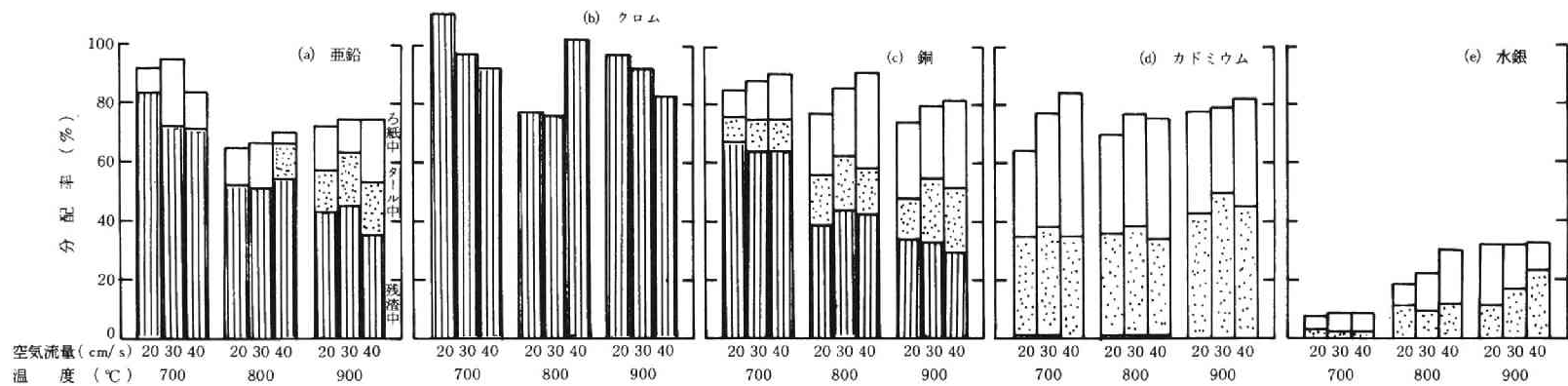


図 2.15 各金属の分配割合

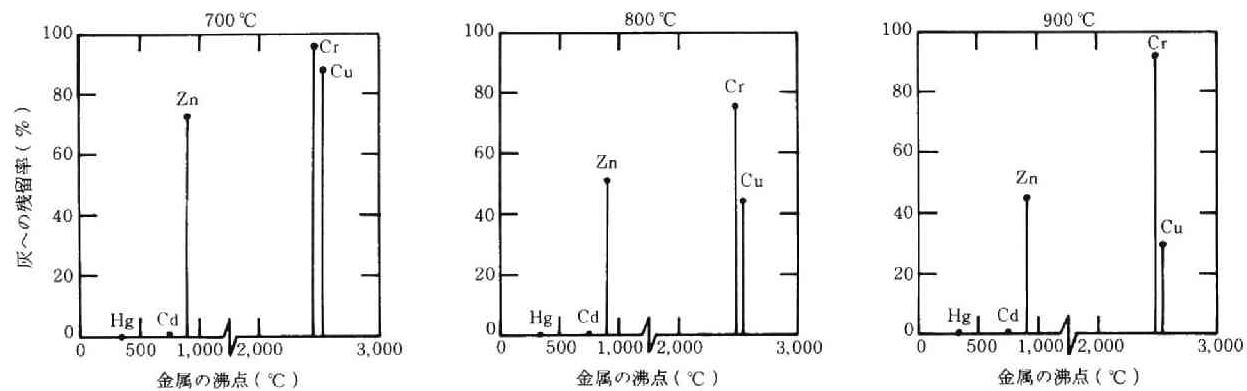


図 2.16 金属の沸点と灰への残留率

図 2.15 によれば、亜鉛および銅については、焼却温度の上昇によってほぼ直線的に焼却残渣中への重金属の残留割合が低下している。カドミウムおよび水銀はほとんど全量が揮散しており、クロムはほぼ全量が焼却残渣中に残留している。前述のように、重金属の揮散の傾向は金属単体の沸点のみでは説明できないのでより詳しい考察を次節において展開することにし、ここでは前に図 2.9 において示した各重金属の主たる化合物の沸点、分解点および昇華点を参考にしながら本実験で得た各重金属の挙動を以下に述べる。

(1) 亜鉛

図 2.15(a)によれば、焼却温度の上昇とともに亜鉛の揮散率はほぼ直線的に増大している。タール中に捕集された亜鉛の量は 10～20 % であり、ろ紙中にはあまり捕集されていない。したがって揮散した亜鉛は微細なヒュームになっているものと推察される。亜鉛の沸点は 907℃ であり、塩化亜鉛のそれは 732℃ である。添加した亜鉛が焼却過程においても塩化亜鉛としての挙動を示すものとするれば相当量の揮散が予想されるが、実験結果によれば 700℃ で 70～85 %、800℃ で 50～55 %、900℃ で 35～45 % の亜鉛が焼却残渣中に残留している。ところで酸化亜鉛の昇華点は 1,725℃ と高温であり、したがって焼却過程で一部が亜鉛金属としてあるいは酸化物として挙動するものと考えればこの点の説明ができる。

(2) クロム

重金属としてスラッジに添加した塩化クロムの沸点は 1,200～1,500℃、金属クロムのそれは約 2,200℃、酸化クロム Cr_2O_3 のそれは～3,000℃ であるので、いずれの化合物形態となってもあまり揮散しないものと予想される。図 2.15(b)の結果によれば、データに若干のバラツキがあるが、ほぼ全量が焼却残渣中に残留するということができる。

(3) 銅

塩化第二鉄は 993℃ で分解し塩化第一銅になる。添加した銅が焼却過程で酸化銅 CuO に変化すると考えると、このものは 1,026℃ 以上で分解する。しかしながら、前述したようにこのような単純な化合物形態の沸点のみから得られたデータを説明することは困難なようである。図 2.15(c)に示したように、温度の上昇とともに焼却残渣中への残留率は低下し、700℃ で約 65 %、800℃ で約 40～45 %、900℃ で約 30～35 % が残留することがわかった。タール分中およびろ紙中に捕集された量は揮散量の増加とともに増大し、回収率は全条件を通じて 70～90 % であった。

(4) カドミウム

図 2.15(d)に示したように、カドミウムはそのほとんど全量が揮散し、焼却残渣中には多くとも 2 % 程度しか残留しなかった。塩化カドミウムの沸点は 960℃ であり、このような形態で挙動を示すものと考ええると、本実験で得られた結果とは矛盾する。ところが、金属カドミウムの沸点は 767℃、酸化カドミウムのそれは 700℃ であるから、亜鉛の場合と同様、焼却過程における形態変化から金属カドミウムあるいは酸化カドミウムとしての挙動を示すものと理解した方がよさそうである。タール分中やろ紙中への捕集効率はよく、したがって揮散率は高いにもかかわらず全体の回収率はよく、65～85 % であった。

(5) 水銀

塩化第二水銀の沸点は 304℃ であり、酸化水銀は 100℃ または 500℃ で分解する。金属水銀の沸点は 357℃ であることから、どのような形態変化をとげたとしても高温では不安定となり、ほとんどの量が揮

散するものと考えられる。図 2.15 (e)はこのことをよく示しており、100 %揮散するものと見なしてよい。タール分中にもろ紙中にも水銀は捕集されにくく、回収率は高々 30 %程度であった。

2.2 低温度域および雰囲気の違いに関する実験^{18,19)}

2.1 に述べた結果は、700 ~ 900℃におけるものであったが、この温度条件がさらに低い場合および雰囲気が還元性となる熱分解の場合と酸化雰囲気となる焼却の場合との比較を行なうためにさらに実験を進めた。

2.2.1 実験方法

実験に用いたベンチスケールの反応管等は 2.1 で述べたものと同様であるが、今回はタールためおよび円筒ろ紙は省略し、原スラッジと残渣のみの重金属分析を行ない、残渣への重金属の残留率を求めた。焼却操作の場合には前述と同様、反応管に空気を送入したが、熱分解操作の場合にはちっ素ガスをボンベから送入了。

試料スラッジにはD下水処理場の脱水ケーキを使用した。このスラッジに適宜、重金属の塩類（塩化物、ただし鉛については硝酸塩）を水溶液にして添加した。このスラッジを含水率約 40 %になるまで予乾燥して試料とした。このスラッジ中の重金属の分析結果は表 2.21 に示したものである。この試料を 1 回の実験に 1.5 ~ 2g 使用した。

表 2.21 スラッジ中重金属

(単位 $\mu\text{g/g} = \text{ppm}$ 乾基準)

項 目	含 水 率 (% W.B)	亜 鉛	カドミウム	鉛	銅	マンガン
	40.2	1,554	169	412	628	898

温度条件は、熱分解（ちっ素気流中）では 450, 500, 600, 700 および 800℃ の 5 段階、焼却（空気流中）では 600, 700 および 800℃ の 3 段階とし、ガスの供給速度は約 1ℓ/分、熱分解あるいは焼却の時間は 10 分間とした。

2.2.2 実験結果と考察

試料スラッジに上記の方法で熱分解あるいは焼却処理を施した結果得た熱分解残渣および灰中の強熱減量と重金属濃度を分析した結果が表 2.22 である。これらの結果から重金属の残渣中への残留率を図 2.17 (a)~(e) に示した。また同図の(f)には、スラッジ中の有機物量を表わす指標であると考えられる強熱減量の残留率を示した。

強熱減量に関する結果をみると、これは温度による影響を強く受けることがわかる。熱分解では 450℃での残留率が約 40 %（有機物分解率が約 60 %）、500℃での残留率は約 35 %（同 65 %）であるが、600℃に到ると残留率は約 15 %（同 85 %）にまで急激に減少する。600 ~ 800℃の範囲では、ちっ素気流中の方が空気中よりも残留率が高く（分解率が低く）温度が低いほど雰囲気の違いを強く受ける傾向が認められる。このことは、低い温度領域では、スラッジ中を拡散した酸素による有機物の燃焼の機構が強熱減量の減少に重要な役割を果たすのに対し、高温（800℃程度）では必ずしも酸素の働きがなくても強熱減

表 2.22 残渣の分析結果

(単位：強熱減量% 重金属 $\mu\text{g/g} = \text{ppm}$)

温度 (°C)	雰囲気	強熱減量	亜鉛	カドミウム	鉛	銅	マンガン
450	N ₂	16.5	1,919	197	484	752	1,063
500	N ₂	14.4	1,960	224	497	763	1,084
600	N ₂	6.5	1,904	200	478	751	1,056
	Air	4.5	2,129	211	527	816	1,196
700	N ₂	3.4	1,919	186	474	615	1,081
	Air	2.9	2,044	187	529	592	1,122
800	N ₂	0.9	1,853	49	154	380	1,029
	Air	0.9	1,606	61	204	333	903

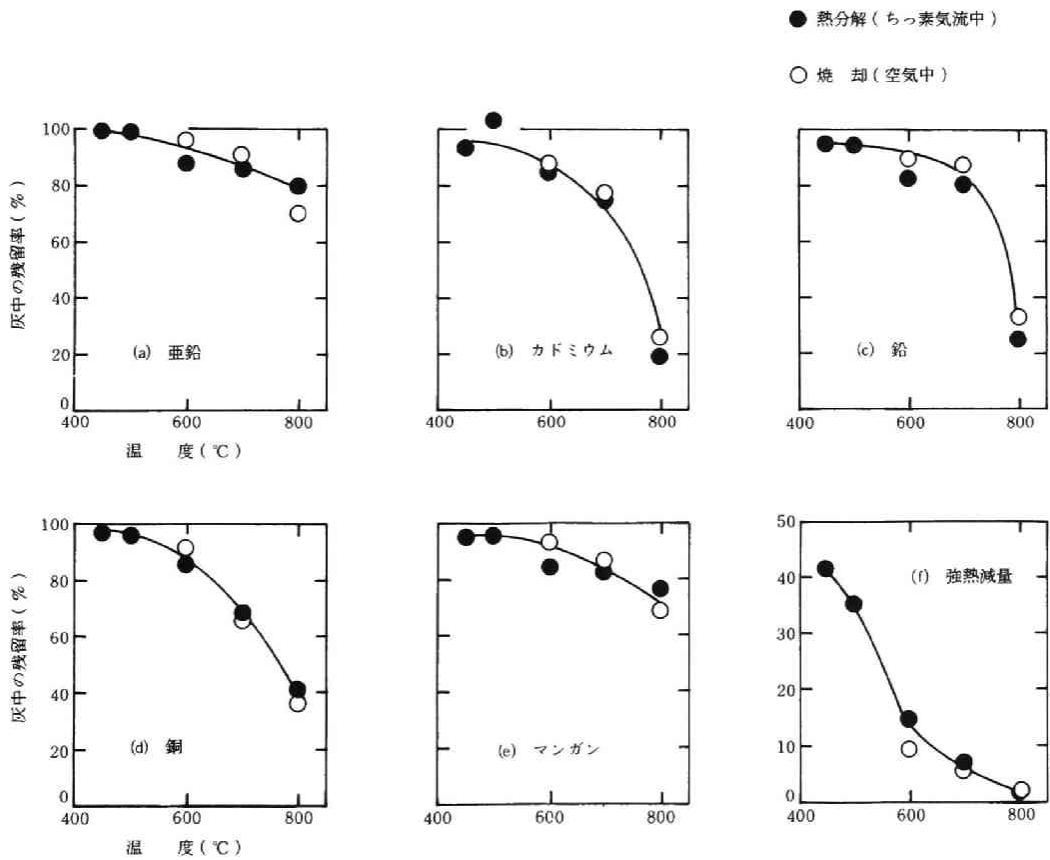


図 2.17 重金属の灰への残留率

量（有機物）の分解が十分行なわれることを物語っている（ただし、分解の速度という点は別である）。また、表 2.22 によれば、強熱減量の値は 500℃ で 14.4 % と 15 % をわっており、さらに 600℃ では熱分解の条件でも 6.5 % である。このように低い温度における熱分解によっても強熱減量は十分低くできることから、重金属の高温での揮散の問題とのバランスを考えると低温での操作が有効であることがわかる。

つぎに、重金属の揮散の状況は図 2.17 にみるように、熱分解雰囲気におけるものには若干の差が認められるものもあるが、大勢としては明確な差は現われていない。そして、カドミウム、鉛、銅については温度の上昇によって灰中への残留率は急激に低下する。カドミウムおよび鉛に関する結果は第 1 節に述べた実プラントにおける結果ともよく合うものである。また、他の重金属も含め、2.1 に示した 790～900℃ におけるベンチスケールの結果との連続性もよく保たれている。

第 3 節 考 察

3.1 重金属の挙動に関する考察

スラッジからの高温（焼却）時における重金属の揮散現象は、重金属単体の沸点と操作温度だけの関係で把握することは難しい。それは、操作条件（とくに雰囲気や温度）により重金属の化合物形態に変化が生じることや、スラッジの構成が複雑な多成分系となっていることによる。したがって、現段階でこの問題を定量的に論じるのには無理があるが、ここでは熱化学的平衡論の立場から定性的議論を行ない、実験結果の解釈を試みる。

(1) 重金属化合物の蒸気圧

重金属の揮散は、蒸発・気化した重金属が排ガスに持ち去られることによって起こる。したがって、揮散の程度を支配する大きな因子は気相の重金属化合物の蒸気圧である。一般に単体や無機・有機化合物の蒸気圧はつぎの Antoine 式で表わされることが多い。

$$\log p = A - B / (C + t) \quad (2.10)$$

ここに、 p ：蒸気圧（mmHg）

t ：温度（℃）

A, B, C ：物質固有の定数

である。重金属単体および重金属の無機化合物では蒸気圧データとして確立されているものは少ない。その中で、おもな重金属単体とその塩化物についてのデータ^{20,21)}から平衡蒸気圧における重金属濃度を計算した結果が図 2.18 (a) および (b) である。同図では、気体 1 Nm³ 当りの金属量 mg または g 数で示している。

一般に金属酸化物の蒸気圧は低く、本図の計算範囲に表われているものは酸化銅（CuO）および酸化鉛（PbO）のみである。これに対して金属のハロゲン化合物の蒸気圧は高く、ここに示した金属の塩化物はいずれも 1,000℃ 以下の温度で高い蒸気圧を示している。したがって、一般に雰囲気中の塩化水素あるいは塩素の濃度が高い場合には、重金属の揮散の程度が大きくなることが予想される。一例をあげると、900℃ で酸化鉛は鉛として 5 g / Nm³ の平衡蒸気圧濃度をもつにすぎないが、塩化鉛では 1,000 倍の、鉛として 5 kg / Nm³ の平衡蒸気圧濃度をもつことになる。

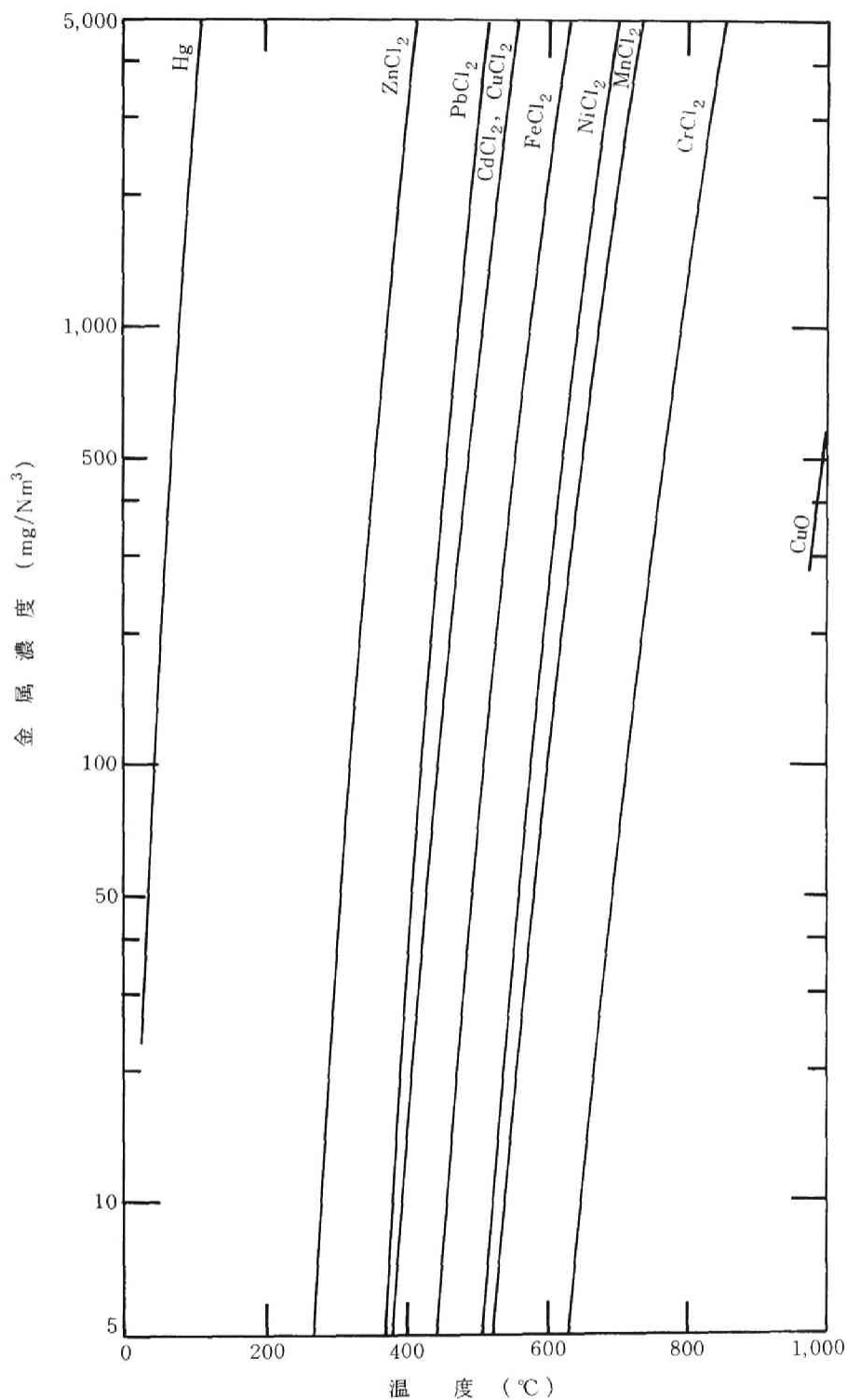


図 2.18 (a) 蒸気圧から求めた重金属濃度

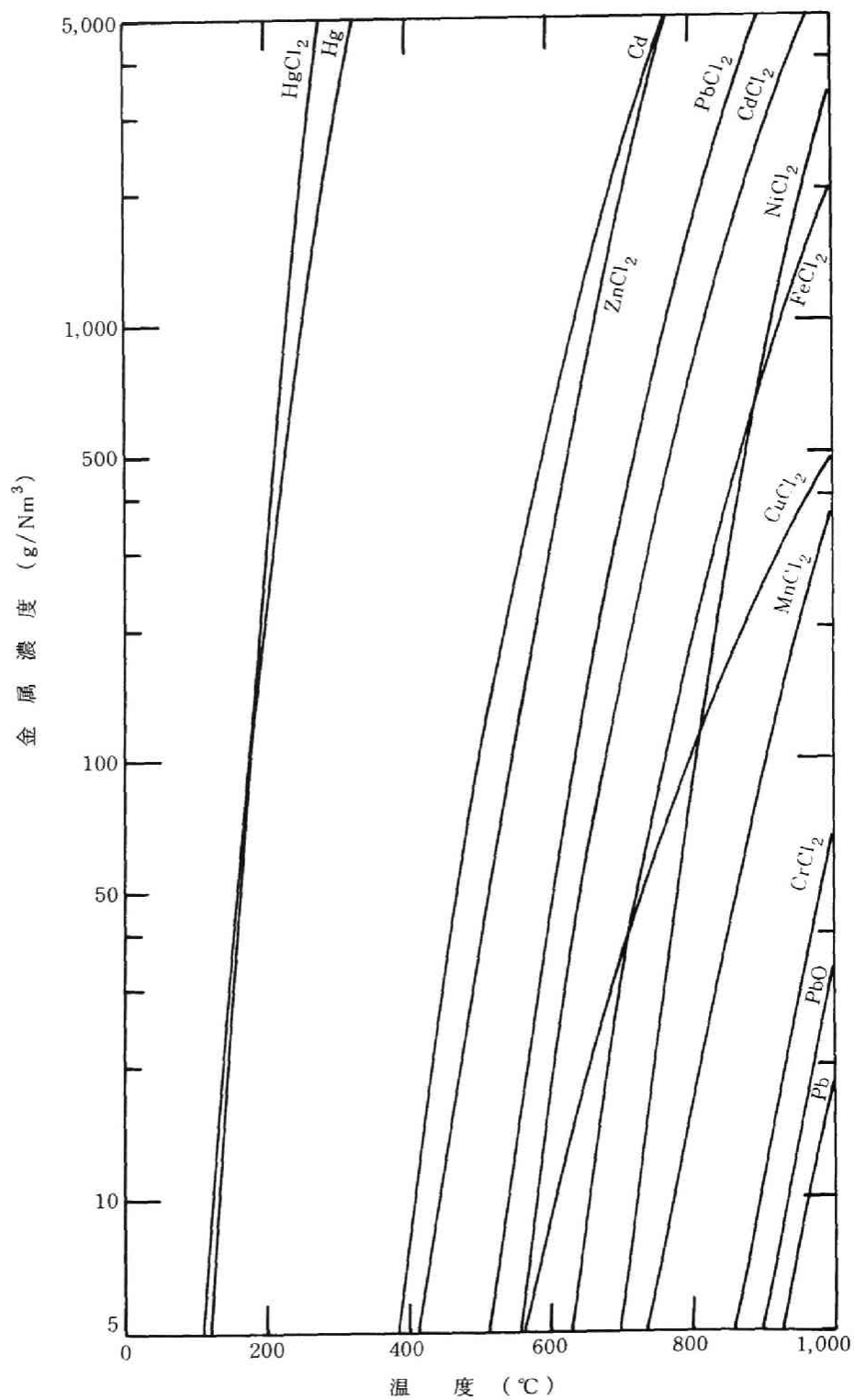


図 2.18 (b) 蒸気圧から求めた重金属濃度

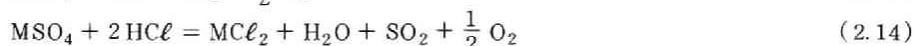
いま、発熱量 1,000 kcal/kg のスラッジを空気比 2.0 の条件のもとで焼却すると、排ガス量は約 4 Nm³/kg となる。したがってこの場合、1,000 mg/Nm³ の平衡蒸気圧温度をもつ金属では 4 g の金属が揮散し得ることになる。しかし、これは平衡状態が達成された場合の結果であり、時間的には無限大時間後の結果である。実際上は揮散速度は平衡蒸気圧とガス中の重金属濃度との差を推進力とし、この差は一般の蒸発の場合にくらべて著しく小さいので揮散量は図から推定される値よりも小さくなることが予想される。ただ、平衡蒸気圧濃度が高いほど揮散しやすいということは間違いなく、揮散しやすい金属の傾向をみるのには同図は有効であると考えられる。

同図からわかるもう一つのことは、平衡蒸気圧濃度の温度依存性は高く、指数的であるため、わずかな温度の差によっても平衡蒸気圧濃度の変化は著しく、したがって揮散量の変化も大きいであろうことが予想されることである。

(2) 重金属の化合物形態

重金属の塩化物は酸化物にくらべて著しく揮散しやすいことを示したが、つぎに、スラッジ中の重金属が焼却の条件下でどのような化合物形態を持ち得るかについて考察してみる。

金属の化合物形態を左右しそうな雰囲気ガスのうちで焼却操作の中で考えねばならないものは、酸素、炭酸ガス、水蒸気、二酸化いおう、塩化水素であろう。そこで、焼却実験の結果著しい揮散現象を示したカドミウム、鉛、銅および亜鉛についてつぎの各反応式による平衡条件の計算を行なった。すなわち、



ここに、Mは Cd, Pb, Cu, Zn を示す。これらの各反応式について平衡定数を求め、平衡定数と各ガスの分圧の関係式から雰囲気条件に対応する安定化合物形態を求めた。そして、水蒸気分圧を $p_{H_2O} = 0.3$ atm (30% 水分)、酸素分圧を $p_{O_2} = 0.05$ atm (5%) と仮定した場合の結果を図 2.19 (a)~(d) に示した。酸素分圧は酸素濃度 5% で $p_{O_2} = 0.05$ atm、同 1% で $p_{O_2} = 10^{-2}$ atm であり、この程度の大きさの分圧があれば (2.11) 式の反応は右に進み、金属単体として存在することはほとんどないことがわかった。さて、図では $p_{SO_2} = 1 \sim 10^{-12}$ atm、 $p_{HCl} = 1 \sim 10^{-2}$ atm の範囲での各温度における金属化合物の安定化合物形態を示している。

図 2.19 (a) はカドミウムの場合で、200°C では硫酸カドミウムが安定な形態であるが、400°C になると、低 SO_2 濃度、高 HCl 濃度の領域で塩化カドミウムが安定化合物形態として現われてくる。600°C になると低 SO_2 領域で酸化カドミウムが安定化合物形態として現われ、この傾向は温度上昇に伴って助長され、1,000°C では硫酸カドミウムが安定である領域は高 SO_2 領域のみに限定されてくる。そして、1,000°C では硫酸カドミウムは全く姿をなくしてしまうことになる。鉛については図 2.19 (b) に、銅については図 2.19 (c) に、亜鉛については図 2.19 (d) に各々示したが、安定化合物形態の傾向はカドミウムの場合と同様で、ただ領域の境界条件に少しずれがあるにすぎない。

($\text{H}_2\text{O} = 30\%$
 $\text{O}_2 = 5\%$)

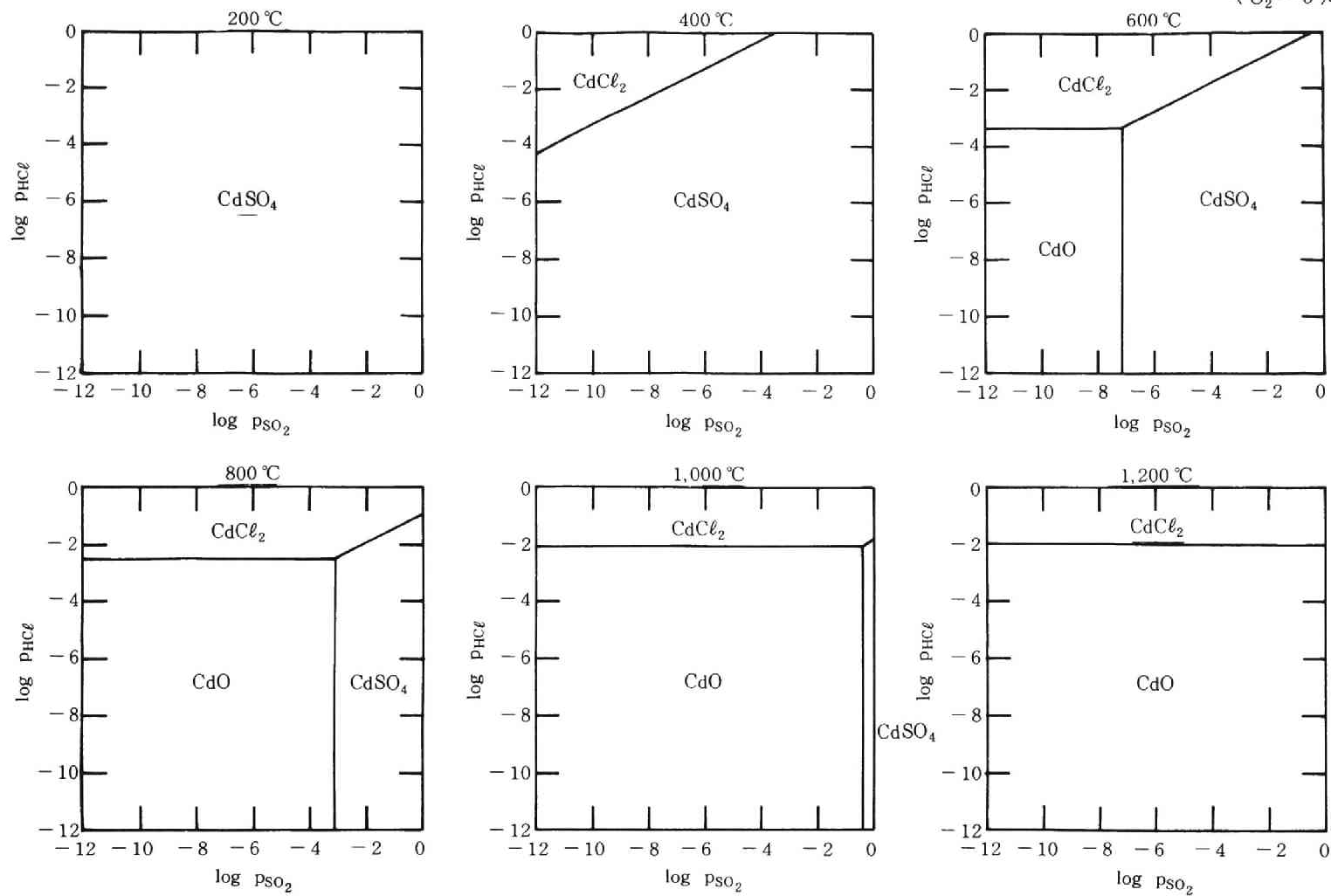


図 2.19 (a) カドミウムの安定化合物形態

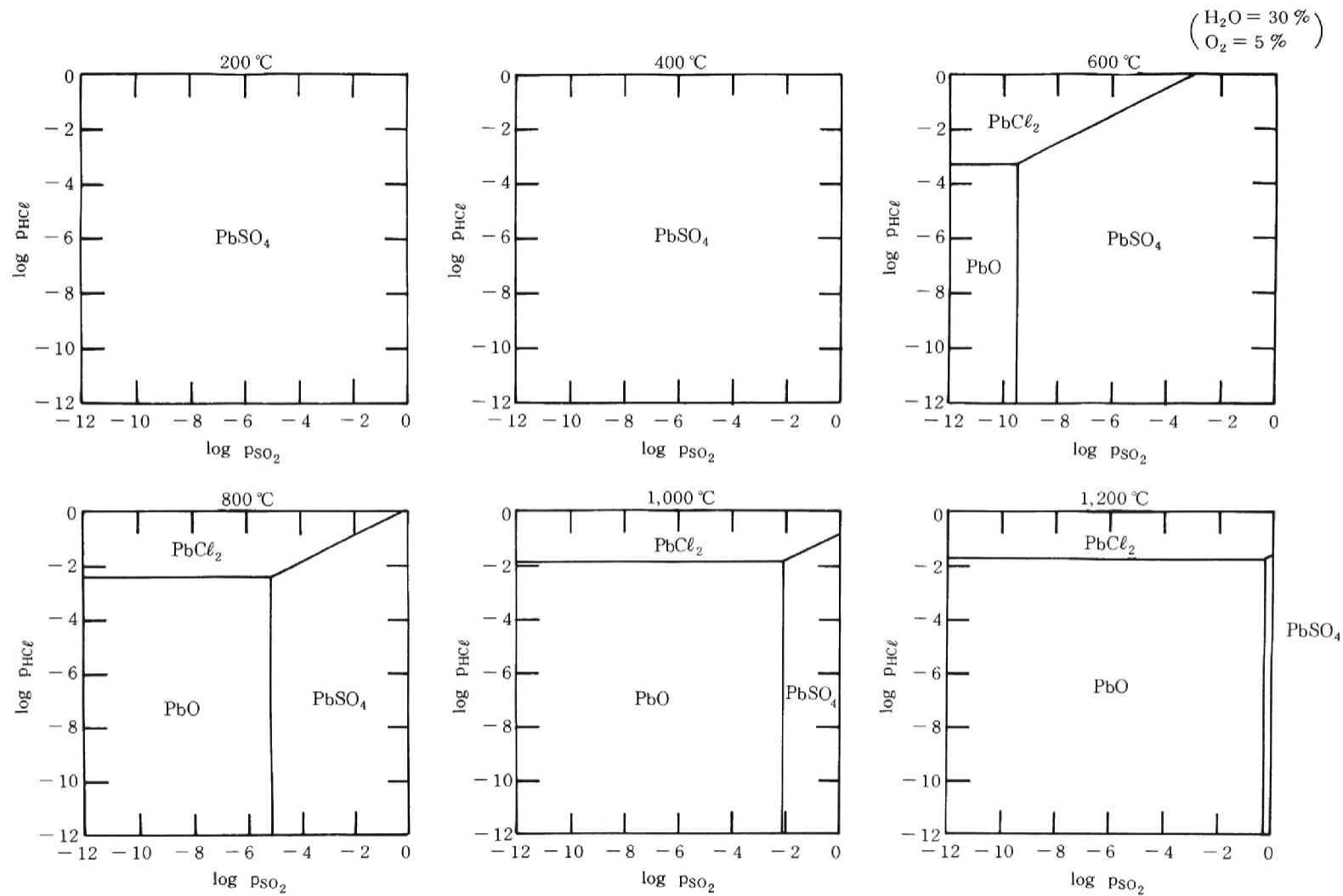


図 2.19 (b) 鉛の安定化合物形態

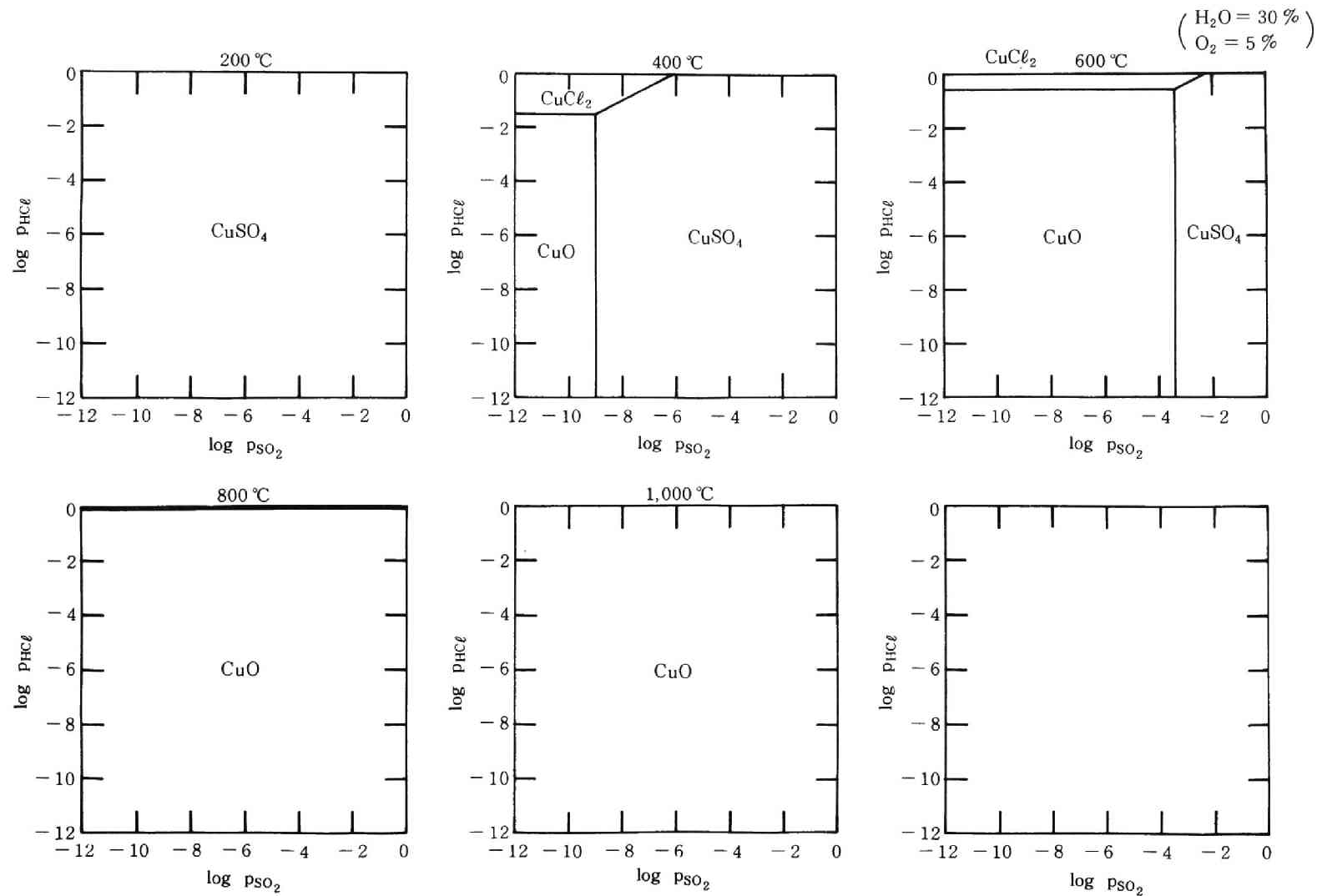


図 2.19 (c) 銅の安定化合物形態

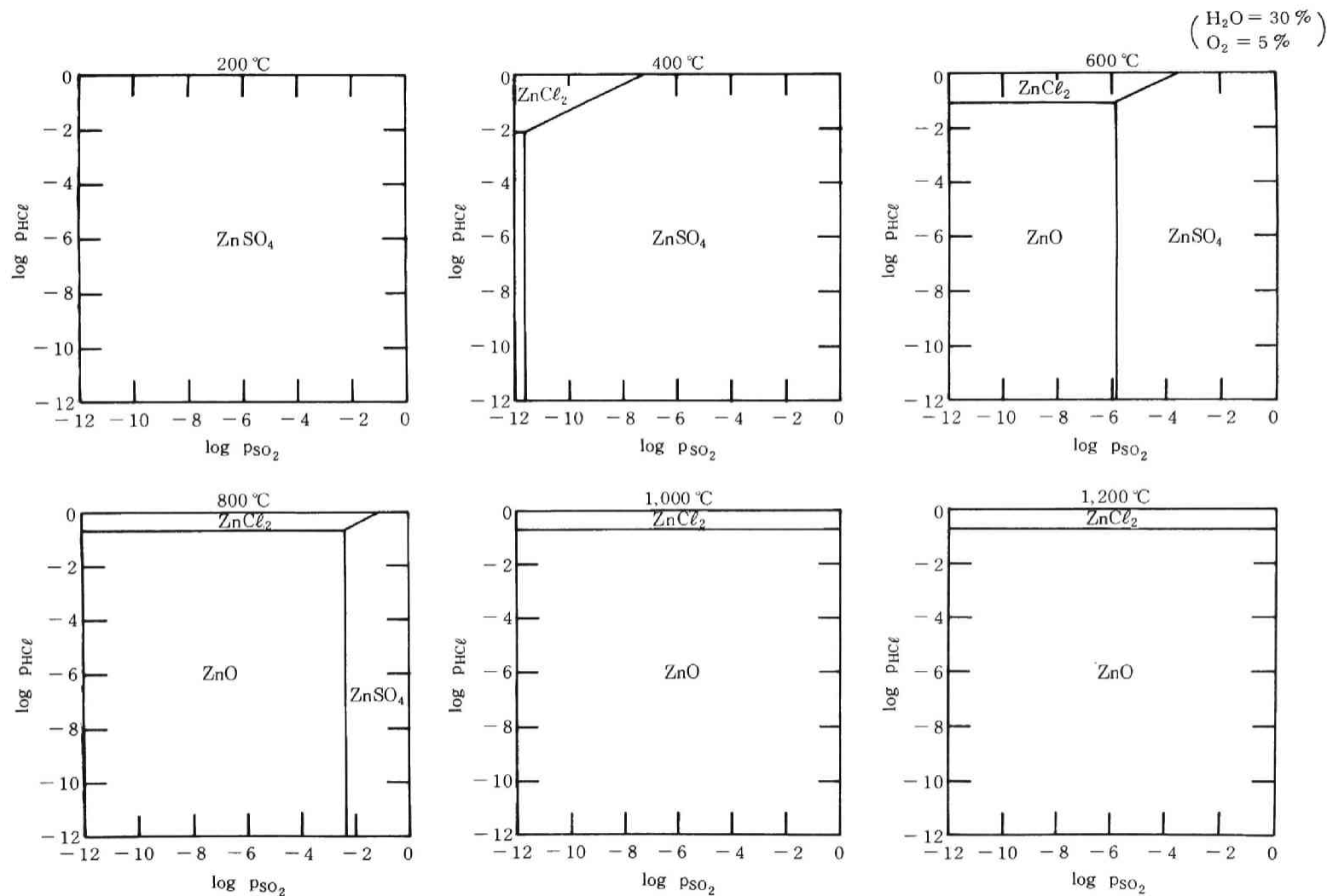
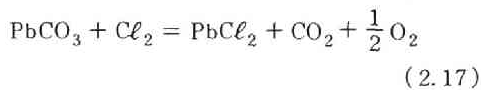
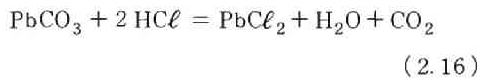


図 2.19 (d) 亜鉛の安定化合物形態

前述の(2.11)~(2.14)の4式では炭酸ガスが考慮されていない。しかし、一般に重金属の炭酸塩は熱的に不安定で、炭酸カドミウムは357℃、炭酸鉛は315℃、炭酸亜鉛は300℃で分解するといわれている。ちなみに、



の反応式において平衡計算を行なうと図2.20に示すように、200℃では炭酸ガス濃度約1.6%以上で炭酸鉛が安定であるものの400℃以上では炭酸鉛は安定化合物形態としては全く存在しなくなる。したがって、図2.21(a), (b)に示したように、



の反応式によって炭酸塩と塩化鉛の平衡関係を形式的に求めることはできるが、この図中の PbCO_3 は

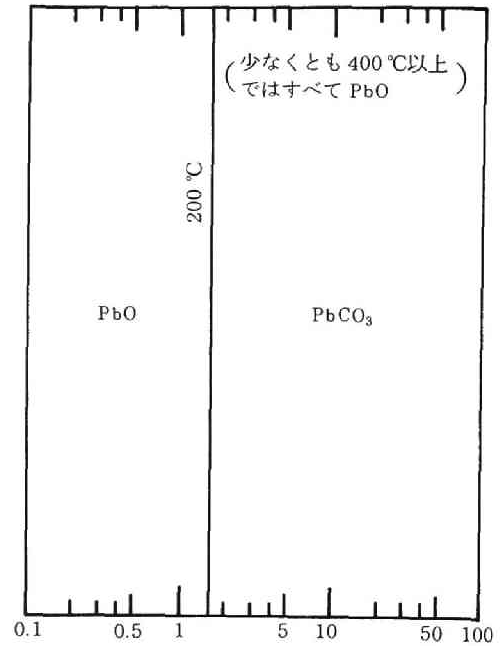


図 2.20 $\text{PbCO}_3 = \text{PbO} + \text{CO}_2$ の平衡

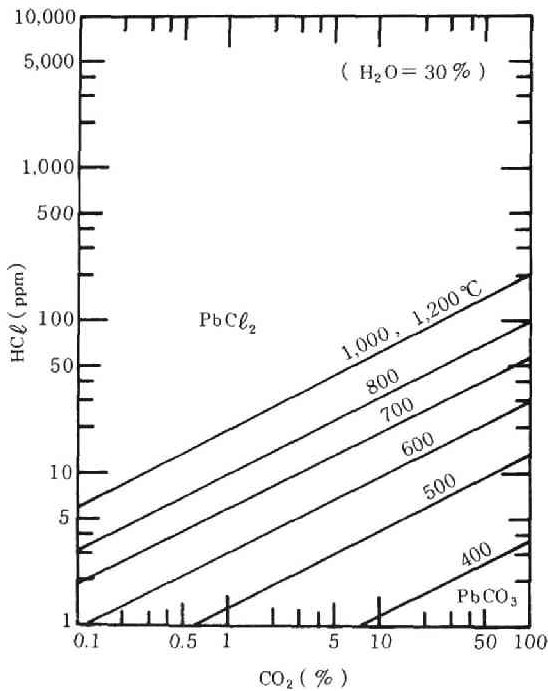


図 2.21(a) $\text{PbCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の平衡

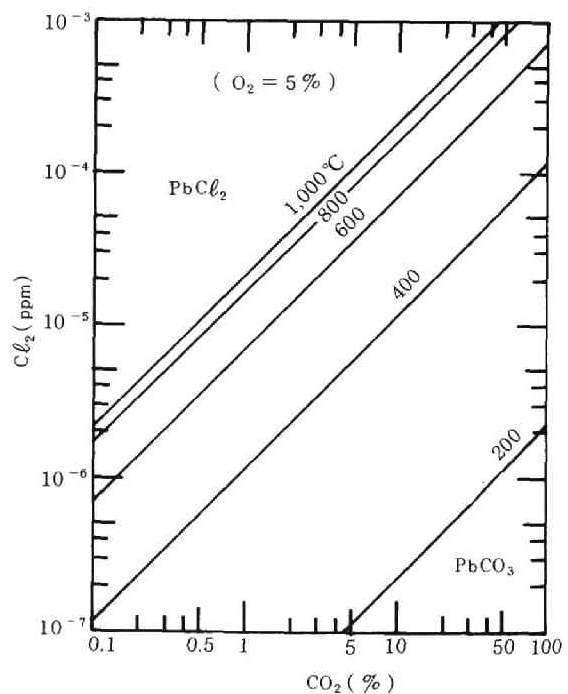


図 2.21(b) $\text{PbCO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の平衡

実際上は分解して PbO となる。

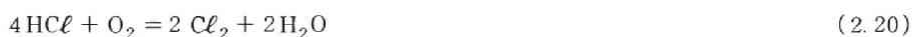
つぎに、二酸化いおうが存在しない場合の金属酸化物と金属塩化物の平衡関係を調べる。先の(2.12)式および次式によって平衡計算を行なった結果が図 2.22～2.28 (a), (b) である。同図では、各温度直線の



左上側では塩化物が、右下側では酸化物が安定な化合物形態である。同一の雰囲気条件では温度が低いほど塩化物が安定化合物形態となり、温度が高くなるほど酸化物が安定化合物形態となる。また、塩化水素に比較して塩素は著しく低い濃度であっても金属の安定化合物形態を塩化物にする力があることがわかる。ところで、塩化水素の分解反応、



についてみると、図 2.29 に示したように塩化水素 1,000 ppm に対し塩素の平衡濃度は 600°C で 10^{-3} ppm, 800～1,000°C で 10^{-2} ppm, 1,200°C で 10^{-1} ppm のオーダーであり、ほとんど塩素を考慮する必要がないことがわかる。しかし、酸素の存在下で次式による平衡を考慮すると、若干結果は異なってくる。



この平衡計算結果を図 2.30 に示した。図では、水蒸気濃度を 10, 30, 50 % の 3 段階、酸素濃度を 5 % の 1 段階で計算してみた結果を示している。図のように、200°C では塩化水素 1,000 ppm に対し水分 10

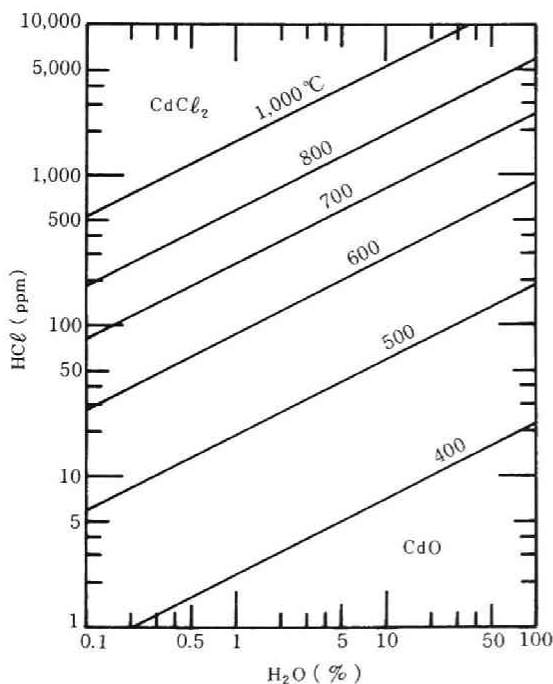


図 2.22 (a) $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CdO} + 2\text{HCl}$ の平衡

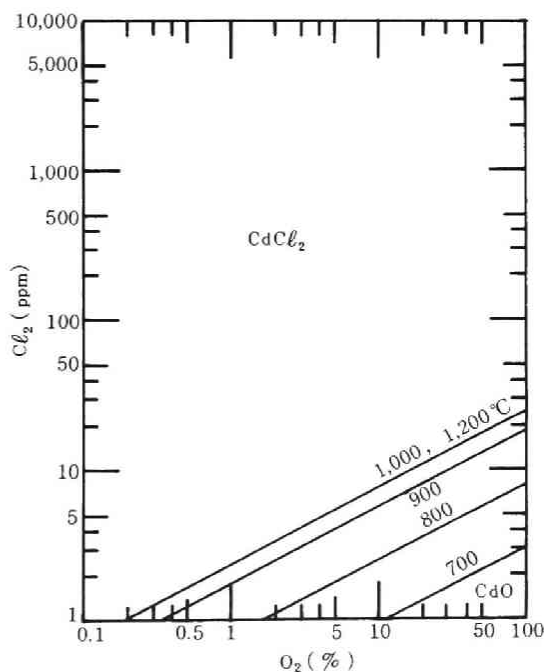


図 2.22 (b) $\text{CdCl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CdO} + \text{Cl}_2$ の平衡

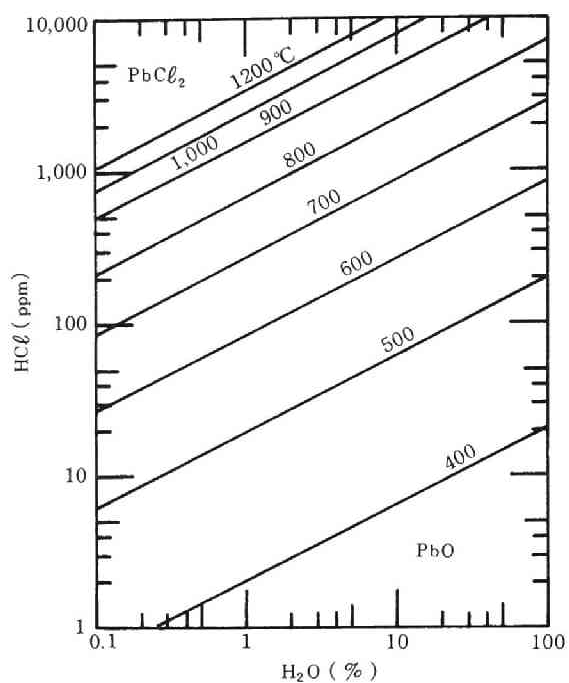


図 2.23 (a) $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + 2\text{HCl}$
の平衡

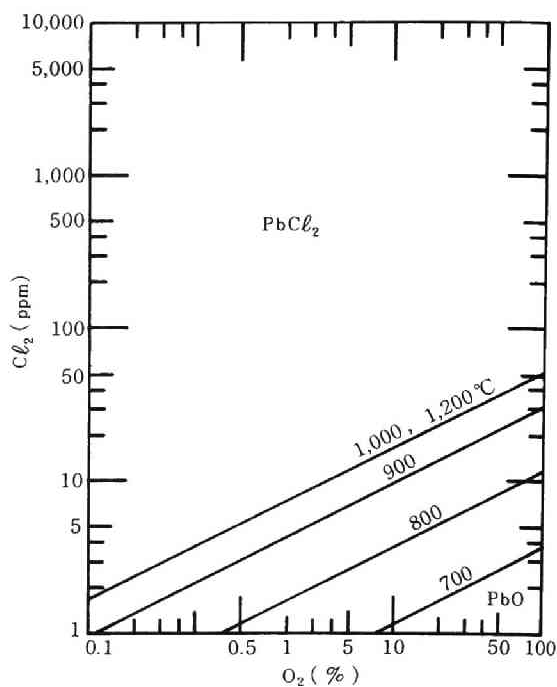


図 2.23 (b) $\text{PbCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PbO} + \text{Cl}_2$
の平衡

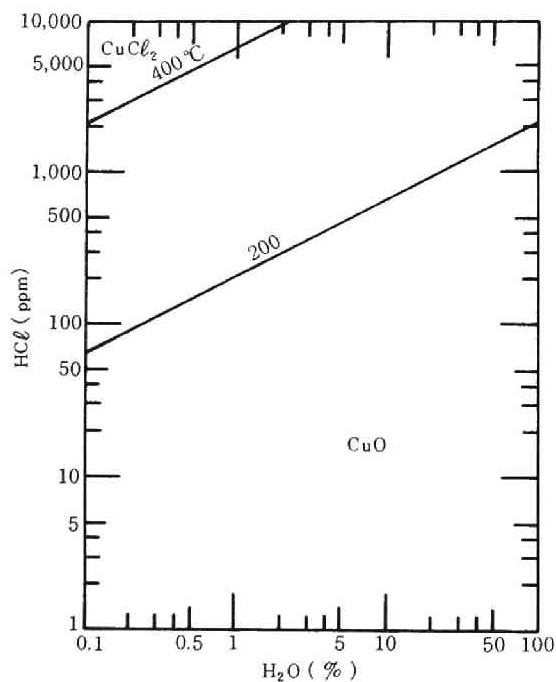


図 2.24 (a) $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{HCl}$
の平衡

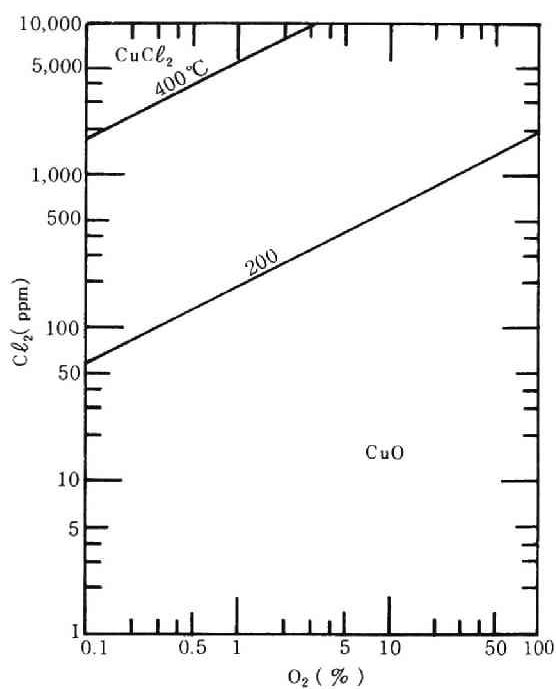


図 2.24 (b) $\text{CuCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CuO} + \text{Cl}_2$
の平衡

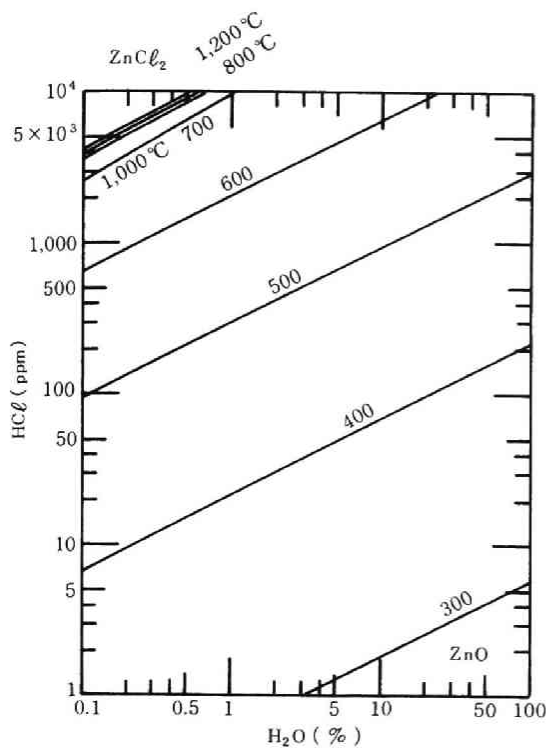


図 2.25 (a) $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{HCl}$
の平衡

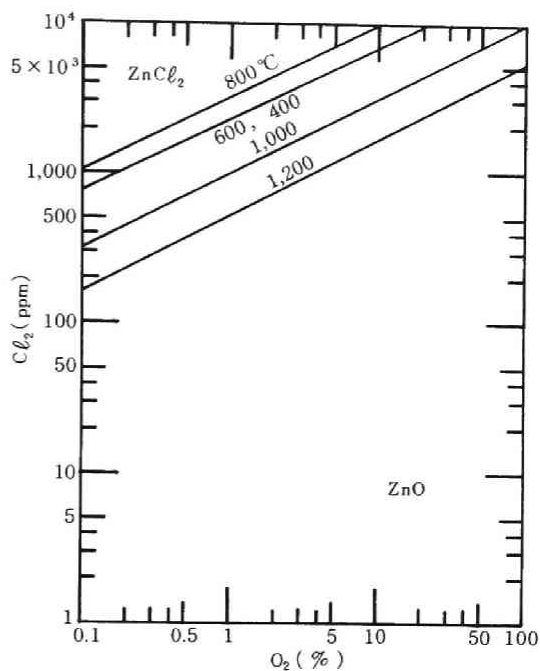


図 2.25 (b) $\text{ZnCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{Cl}_2$
の平衡

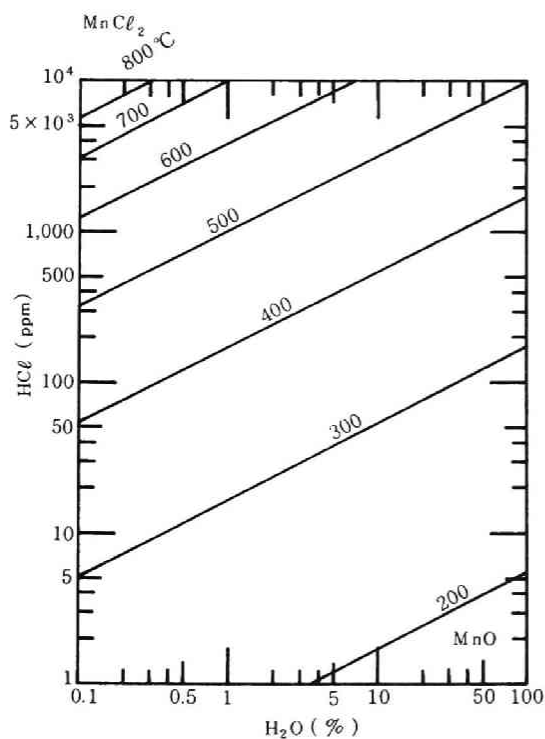


図 2.26 (a) $\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO} + 2\text{HCl}$
の平衡

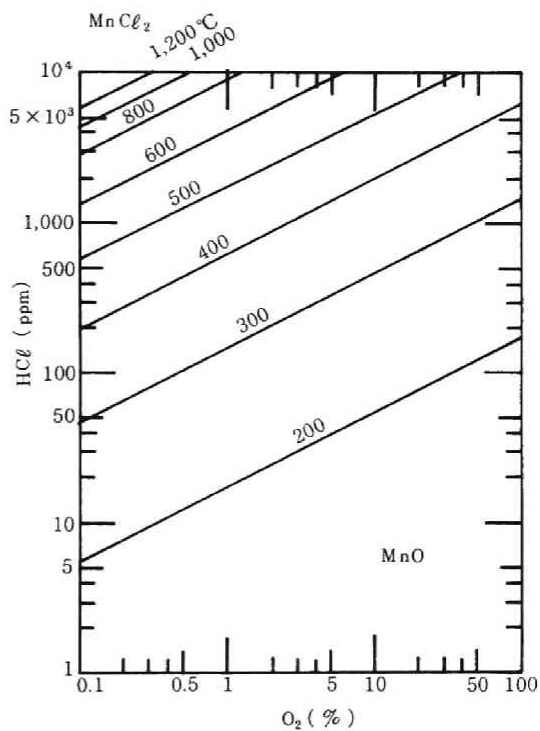


図 2.26 (b) $\text{MnCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MnO} + \text{Cl}_2$
の平衡

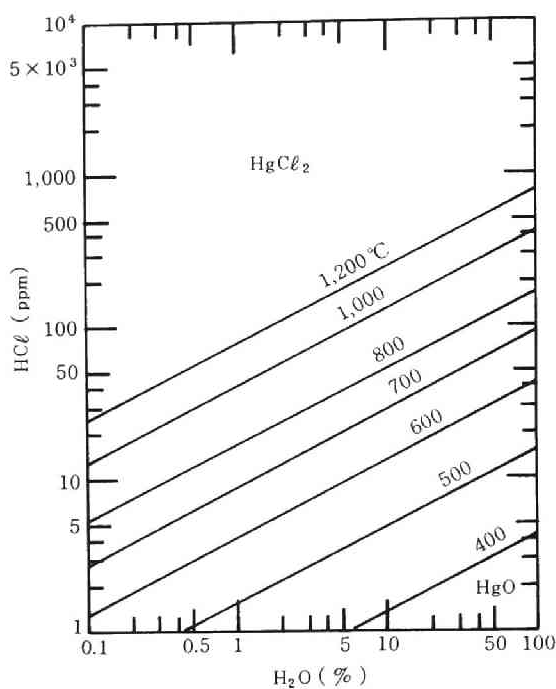


図 2.27 (a) $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO} + 2\text{HCl}$
の平衡

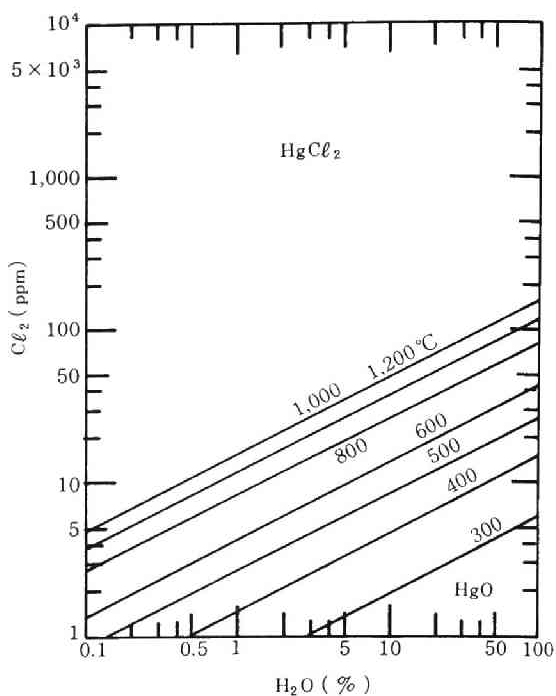


図 2.27 (b) $\text{HgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{HgO} + \text{Cl}_2$
の平衡

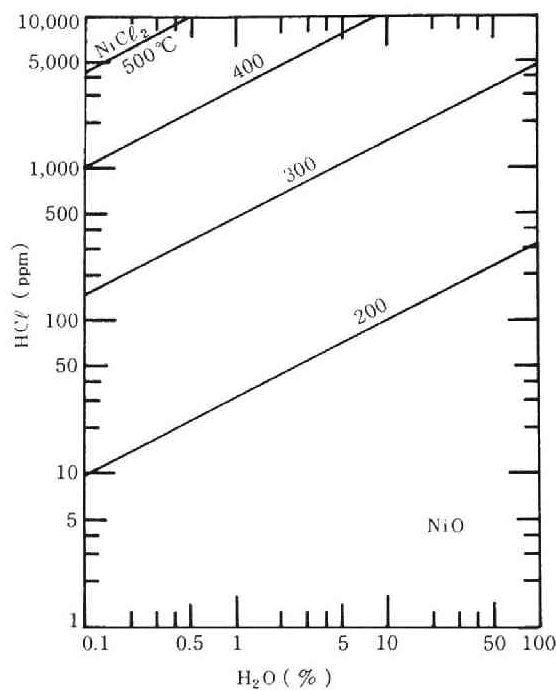


図 2.28 (a) $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + 2\text{HCl}$
の平衡

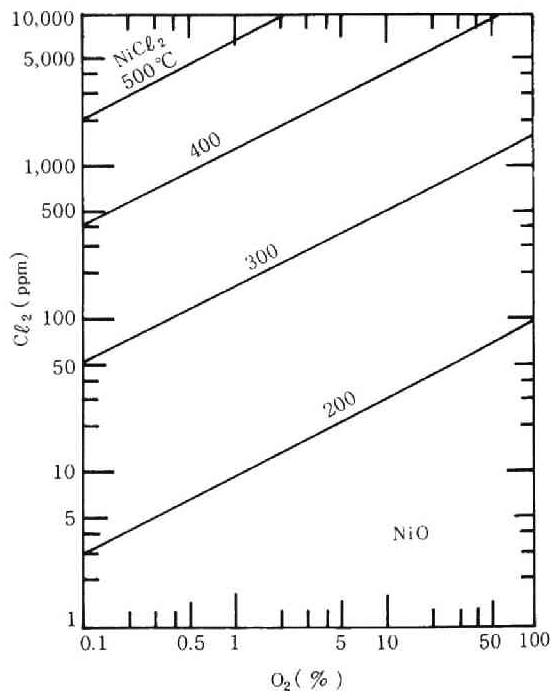


図 2.28 (b) $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + 2\text{HCl}$
の平衡

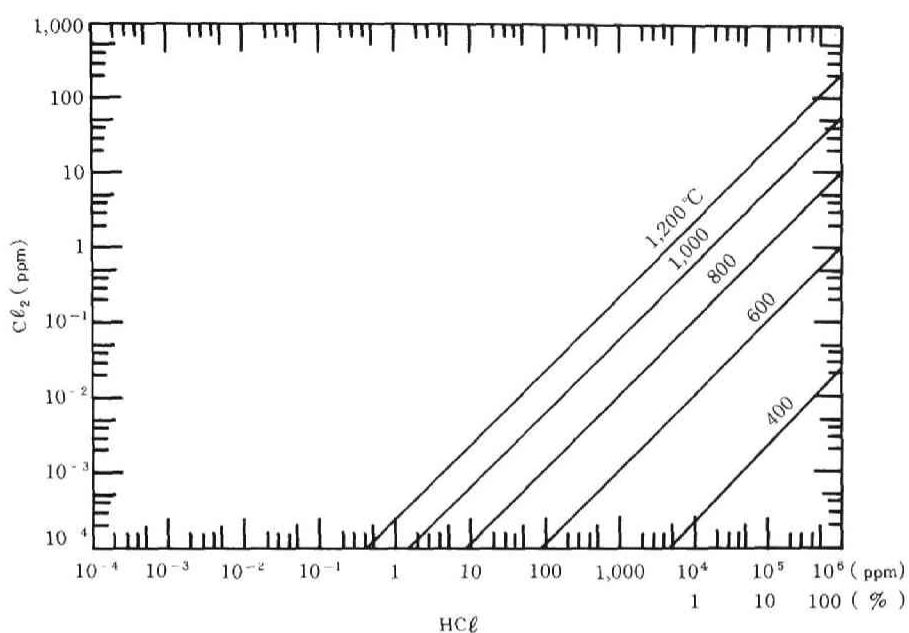


図 2.29 $\text{HCl} = \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ の平衡

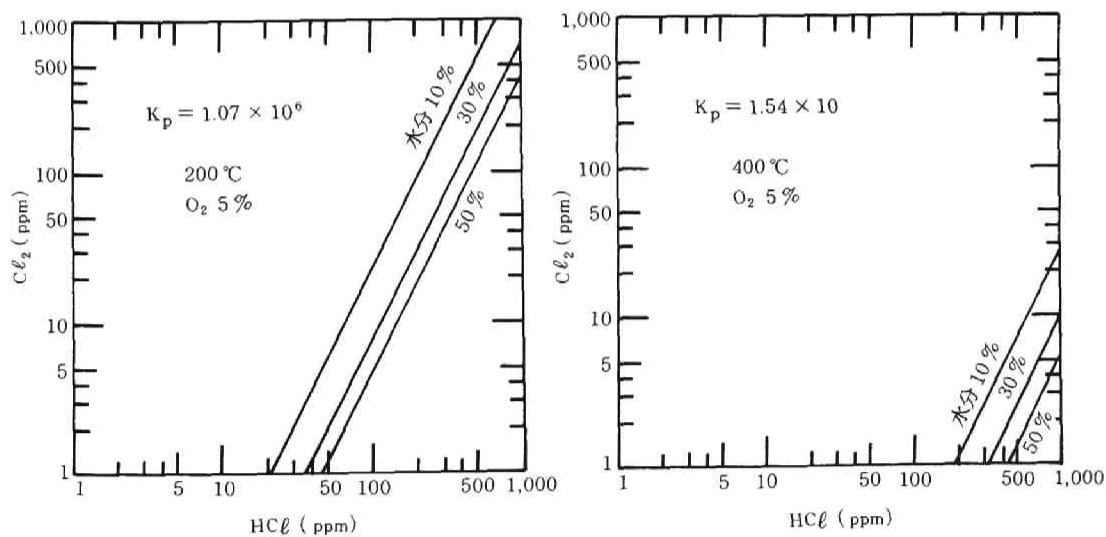


図 2.30 $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ の平衡

%で平衡塩素濃度が1,000 ppm以上 (10^3 ppmのオーダー), 水分30~50%で 10^2 ppmのオーダーとなり塩素は無視できないものとなる。温度の上昇に伴い急激に平衡塩素濃度は低下し, 400℃では水分10~30%で10 ppmのオーダー, 水分50%で1 ppmのオーダーとなっている。以上の結果から, 低温では塩素を考慮しなければならないが, 高温では十分無視し得ることがわかる。

図2.18においてみたように, 金属の塩化物は低温で高い平衡蒸気圧をもつ。多段炉形式でスラッジを焼却する場合, 焼却ゾーンでは700~1,000℃の高温となり, 重金属化合物の平衡蒸気圧濃度は高く, 一部が気化するものと考えられる。気化した重金属を含む排ガスは上段にいくにつれて冷却されるため気化した重金属の一部は再び凝縮し固相にもどるものと考えられる。図2.18で塩化物の平衡蒸気濃度の高いものから順にみていくと, 水銀, 亜鉛, 鉛, カドミウム, 銅, ニッケル, マンガン, クロムのようになっている。亜鉛, 銅の金属単体としての沸点は高いが, 塩化物の蒸気圧という観点からみていくと, 実験結果においてみられた揮散率の高さがうなずける。

図2.19~2.28においてみてきた金属化合物の安定化合物形態の推定からは, 塩化水素濃度がかなり高く (たとえば, $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CdO} + 2\text{HCl}$ の機構では, 水蒸気濃度30%, 温度800℃で3,000 ppm以上) なければ塩化物が安定化合物形態になることはないと考えられる。しかしながら, 実際の焼却プロセスでは気相はつねに更新されており, 一旦気化した塩化物が排ガスによって持ち去られることによって酸化物や硫酸化合物が塩化物に移行する方向に反応が進行するものと考えられる。すなわち, 塩化物→気化→塩化物化→気化のサイクルが進行することにより重金属の揮散が進むものと考えられる。この機構を模式的に示すと図2.31のようになる。すなわち, 多段炉では下段の燃焼域は高温で, 酸素が豊富で水蒸気濃度が低い空気が送入されてくる。酸素分圧が高いことと高温であることは, 金属の安定化合物形態を酸化物にする傾向があり, 水蒸気分圧が低いことは同じ温度でも低い塩化水素濃度で金属の塩化物を安定化合物形態とする傾向をもつ。この高温領域ではおおむね金属は酸化物形態が安定で

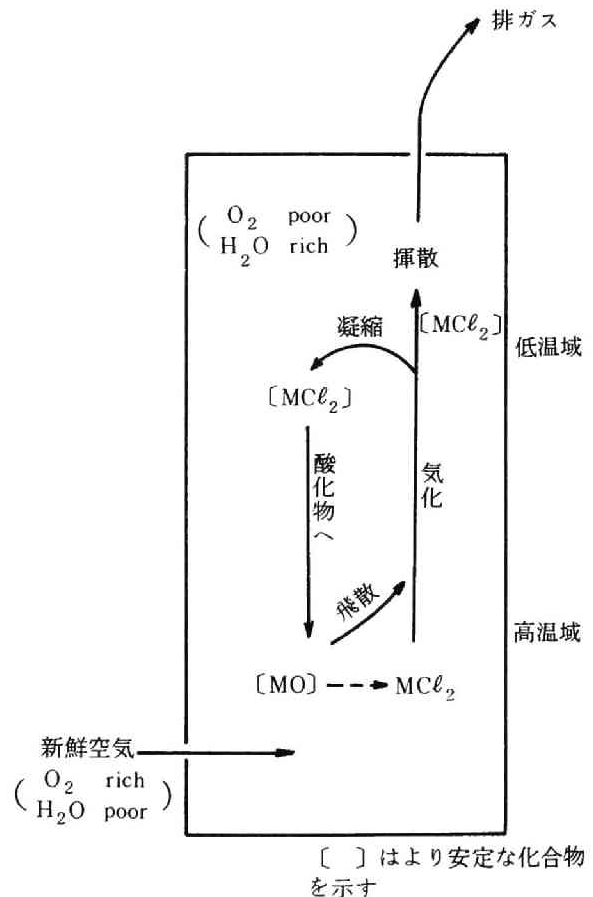


図2.31 多段炉による重金属揮散の模式図

あると考えられるが、塩化物の蒸気圧が高い金属では一部塩化物となった部分が高温のため気化すると考えられる。気化した金属塩化物は当然排ガスに含まれて上昇する。また、一部の金属酸化物は粉じんの形で排ガス中に含まれて上昇していくと考えられる。排ガスは多段炉内を上昇するにしたがって冷却され、塩化物が安定化合物形態であるような低温域へ入る。この領域では酸素分圧が低くなることが酸化物を不安定にする方向に、水蒸気分圧が高いことが塩化物を不安定にする方向にはたらくが、一定濃度以上の塩化水素が存在すれば金属塩化物が安定化合物形態となるであろう。低温になった排ガス中では金属塩化物の平衡蒸気圧は低下し、排ガスに含まれていた金属塩化物の一部は凝縮し固相に入り、スラッジとともに下段に送られていく、このようにして重金属の一部は気相と固相の間を循環すると考えられるが、凝縮し切れなかった金属は排ガスとして炉から排出される。これが金属の揮散現象の中味であると考えられる。

ベンチスケールの実験においては、上記の凝縮プロセスはタールだめ（図 2.14 参照）において起こり、したがって残灰の中には含まれないことになる。図 2.8 と図 2.15 および図 2.17 の結果においてカドミウム、鉛、銅の灰中への残留率を比較すると、ベンチスケールでの結果は灰中への残留率が多段炉における結果よりも低くなっていることがわかる。そして、たとえば図 2.8 と図 2.15 のカドミウムの結果をみると、ベンチスケールにおけるタール（凝縮相）中のカドミウムを残渣中に含めて考えると多段炉による結果とよく一致することがわかる。この事実は、上述のモデルの妥当性を支持するものである。

2.2 において低温（450℃～）における実験結果を述べたが、450～500℃程度の温度では平衡蒸気圧が低いため、明らかに重金属の揮散を防止できることがわかる（水銀についての実験を行っていないが、平衡蒸気圧からみて水銀の場合は無理であろう）。また、この実験で熱分解（空気を絶った状態での分解）の場合も比較しているが、酸素の送入を避けても有機スラッジ中に酸素が含まれていることと、金属を還元するほどの還元雰囲気にはならないために、結果は焼却（空気の送入を行なった場合）とほぼ同様となっている。

3.2 排ガス中の有害ガスの挙動に関する考察

排ガス中の有害ガスのうち、アンモニア、シアン化水素、ちっ素酸化物については第 1 節において若干の考察を試みた。ここでは、塩化水素ならびにいおう酸化物について考察を加えてみる。下水スラッジ中には塩素といおうが必ず含まれている。通常、その含有率はスラッジ乾量当たり 1% 以下であるが、脱水助剤として塩化鉄や硫酸鉄を使用する場合にはその含有率は高くなる。スラッジ焼却の際、塩素は塩化水素に、いおうはいおう酸化物として排ガス中に含まれてくる。ただし、スラッジ中の全量がこのようなガスとして排出されるわけではなく、一部は灰中に残留し、また、一部はダスト中に含まれることになる。第 1 節で述べた実験においても、Run 1 で灰中の塩素は 0.7%、Run 7 で 0.2% であり、無機物としての灰中残留が認められる。いま、排ガス中のいおう酸化物の分析結果をもとに、いおう酸化物として排ガスとなつたいおう分を計算すると、Run 1～Run 6（D スラッジ、下段温度 800～1,000℃）で 2.2～2.5% であり、Run 7～Run 12（E スラッジ、下段温度 800～1,000℃）で 15.1～19.7% である。灰中およびダスト中のいおう分の分析結果はないが、残りの部分が灰またはダストに固定されているものと考えられる。つぎに、排ガス中の塩化水素の分析結果をもとに、塩化水素として排ガスとなつた塩素分を計算すると Run 1～6（D スラッジ、下段温度 800～1,000℃）で 4.7～10.8%、Run 7～12（E スラッジ、下段温

度 800～1,000℃) で 12.8～24.5 % である。Run 1 および Run 7 では灰中の塩素分を分析しているので、この結果を用いると、灰中への塩素の残留率は Run 1 (D スラッジ, 下段温度 800℃) で 33.8 %, Run 7 (E スラッジ, 下段温度 800℃) で 11.2 % である。残りの塩素分はダストとして排出され、あるいは一部はプラントの腐蝕に消費されたと考えられる。いおう、塩素ともに D スラッジの方が E スラッジよりも排ガス中に排出される割合が少なく、灰あるいはダスト中に固定される割合が高かったことがわかる。このことのおもな原因は、D スラッジが消石灰の薬注脱水スラッジであり、E スラッジにくらべカルシウム濃度が高く、したがってこのカルシウムとの反応により固定される割合が高くなるものと考えられる。そこで、化学平衡論の立場からこれをみていくことにする。

図 2.32 (a) は

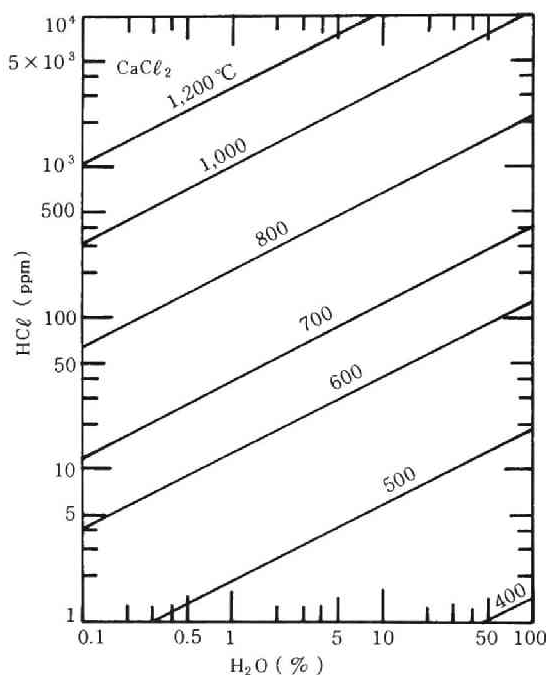


図 2.32 (a) $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
の平衡

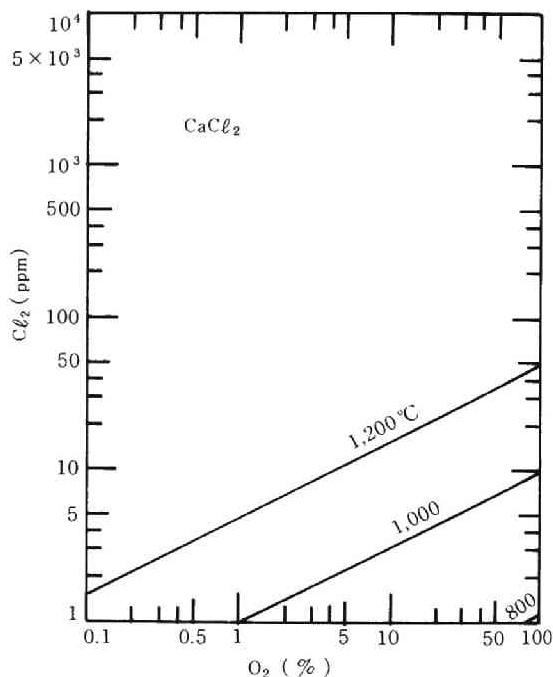


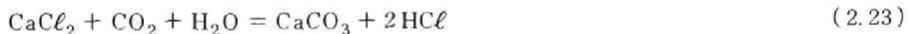
図 2.32 (b) $\text{CaCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaO} + \text{Cl}_2$
の平衡

の反応による平衡状態の計算結果である。この図で温度をパラメータとした各直線の左上側で塩化カルシウムが、右下側で酸化カルシウムが安定な化合物形態である。固相の安定化合物形態という点では、水蒸気分圧が高いほど酸化カルシウムが安定となり、塩化水素分圧が高いほど塩化カルシウムが安定となる。そして、温度が高いほど塩化カルシウムの安定領域がせまくなっていることからわかるように、このような系では温度が高いほど平衡状態における塩化水素濃度は高い。たとえば、気相の水蒸気が 30% (vol.

%)であるとすれば、塩化水素の平衡濃度は800℃で約1,000 ppm, 500℃で約10 ppmである。いいかえれば、カルシウムが十分に存在する場合には、500℃で平衡に達するに十分な時間さえ与えられれば、塩化水素濃度は約10 ppmにまで除去されることになる。低温であるほど平衡状態における塩化水素濃度が低いことから、カルシウムによる脱塩効果は低温域において発揮されることがわかる。たとえば、焼却-冷却-集じんというようなシステムでは、脱塩効果は主として冷却-集じんの範囲で行なわれると考えてよい。したがって、一般に焼却灰中の塩素濃度にくらべ集じんダスト中の塩素濃度は高くなる。今回の実験のような多段炉の場合には先に図2.31に示したようなプロセスが石灰と塩化水素の間でも行なわれていると考えてよい。このようなことから、石灰の含有率の高いDスラッジでは塩化水素の排出がEスラッジの場合より少なく、灰中に残留する塩素分が多いという結果になるものと考えられる。図2.32(b)には、



の反応式に対する平衡計算の結果が示してある。先に述べたように、高温においては塩素の存在はほとんど無視し得ると考えられるし、また廃棄物焼却の場合実際的に無視できることが指摘されている。²²⁾ そして、この図からもわかるように、カルシウムが存在するような場合には、(2.22)式のような反応機構上からも塩素濃度が非常に低い値となる。つぎに、燃焼排ガス中の炭素ガスの存在も考慮して、(2.21)式のほかに、つぎの2式を含めて平衡状態をみたのが図2.33である。200~400℃の低温では、高炭酸ガ



ス、低塩化水素領域で炭酸カルシウムが、逆の場合に塩化カルシウムが安定な化合物形態として存在する。600℃以上になると低炭酸ガス、低塩化水素の領域での安定化合物形態として酸化カルシウムが現われる。800℃以上になると塩化水素1,000 ppm以下では塩化カルシウムは安定化合物としては存在しないことになる。すなわち、800℃以上の高温では1,000 ppm以下の脱塩は期待できない。図2.32(a)で述べた結果と異なってくるのは、塩化水素以外の酸性ガス成分($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)を考慮したことによる。たとえば600℃で考えてみると、炭酸ガスを考慮しない場合(図2.32(a))、平衡状態における塩化水素濃度は約70 ppm(図2.33ではCaOと CaCl_2 の境界の濃度)であるが、炭酸ガスが存在する場合(図2.33)、その濃度が10%であるとする平衡状態における塩化水素濃度は約350 ppmとなる。スラッジの焼却の場合には、排ガス中には炭酸ガスが含まれているために、これが含まれない場合にくらべ塩化水素の脱塩効果は低くなることがわかる。なお、参考のために、(2.23)式のみによる平衡関係を図2.34に示す。

つぎに、いおう酸化物についてみる。いおう酸化物としてとらえているものは、二酸化いおうおよび三酸化いおうである。いま、



によって、二酸化いおうと三酸化いおうの平衡関係をみると図2.35のようになる。この図によれば、低温の場合には、いおう酸化物において三酸化いおうの占める割合は高くなり、高温になると二酸化いおう

($\text{H}_2\text{O} = 30\%$)

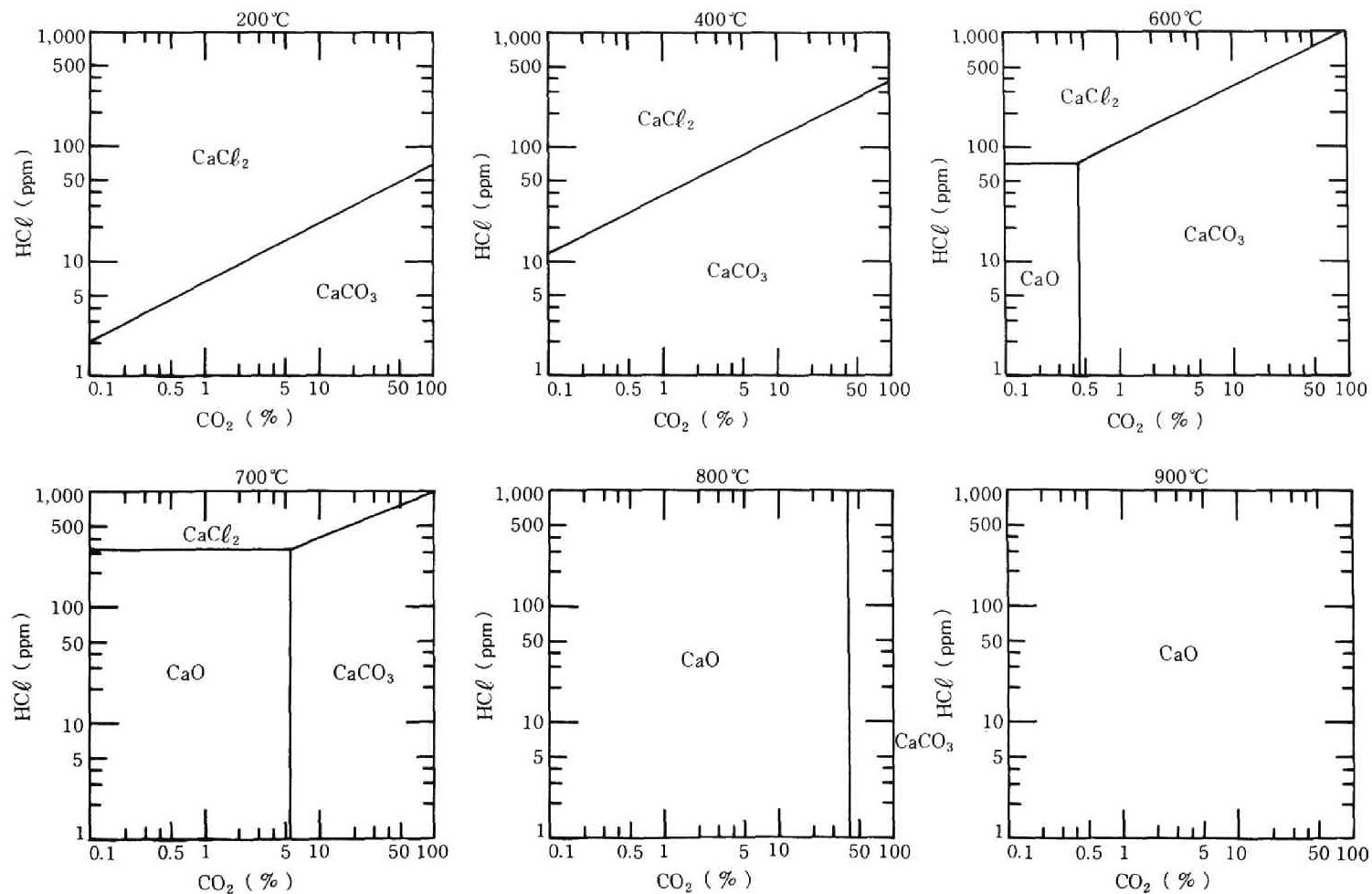


図 2.33 炭酸ガスを考慮した平衡状態

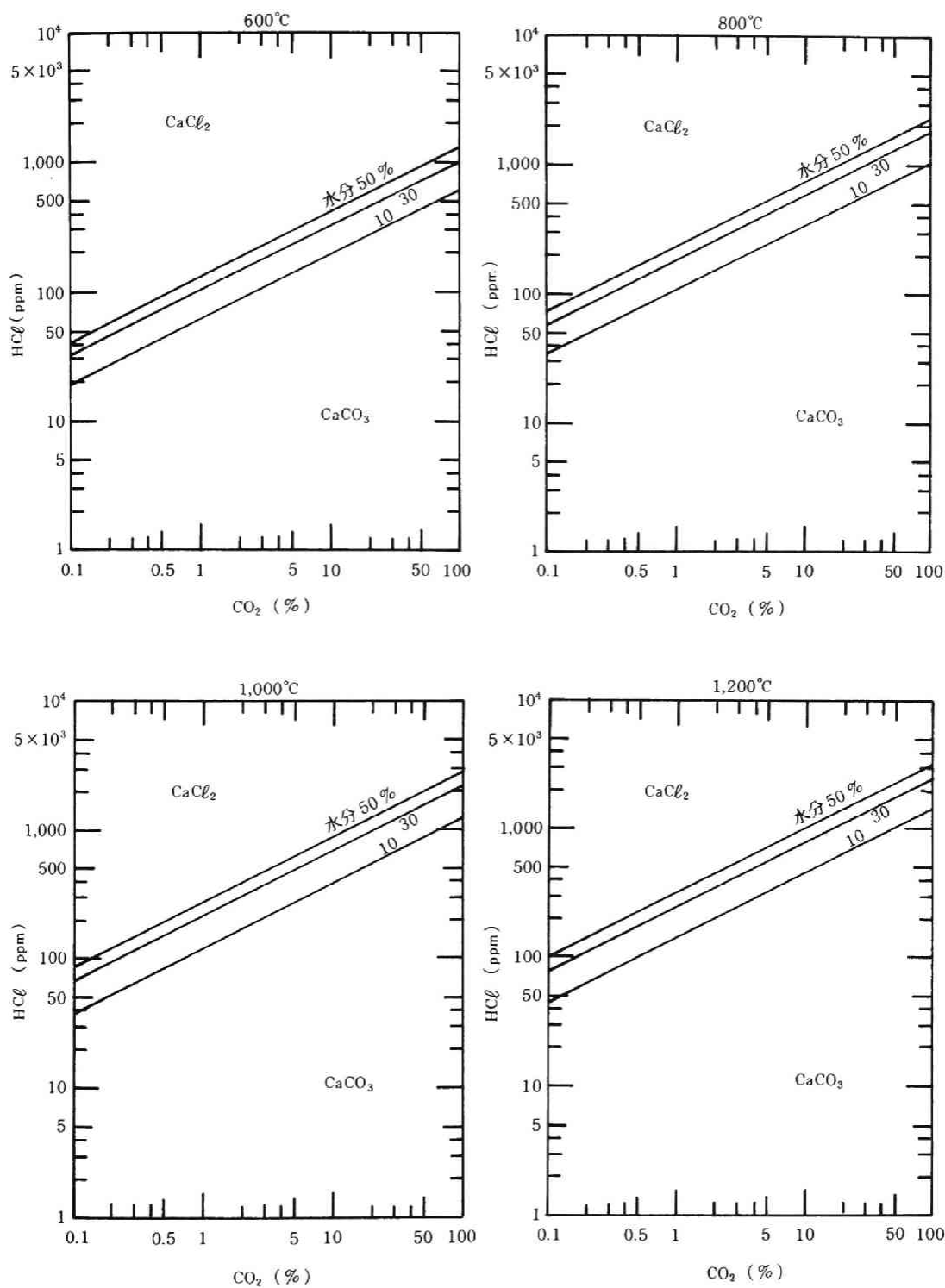


図 2.34 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の平衡

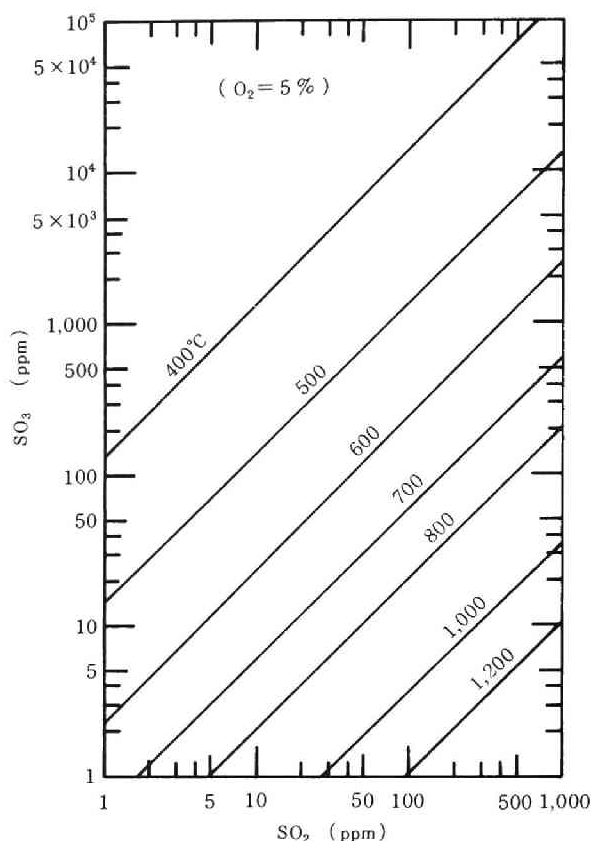


図 2.35 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$ の平衡

の占める割合が高くなることがわかる。たとえば、二酸化いおう 100 ppm と平衡な三酸化いおうは、500℃では約 1,200 ppm、800℃では約 20 ppm、1,000℃では約 4 ppm である。このように、温度によっていおう酸化物の中味は変わってくることに注意しなければならない。測定法上からはいおう酸化物は二酸化いおうと三酸化いおうの含量を測定し、その量を二酸化いおう量に換算して (SO_x as SO_2) 示している。つぎに、



の両式によって、いおう酸化物と硫酸との平衡関係をみたのが図 2.36 (a) (b) である。図からわかるように、高温になるほど硫酸の平衡分圧は低く、低温になると硫酸の分圧は高くなり無視できなくなることがわかる。すなわち、いおう酸化物については、高温では二酸化いおうを、低温では三酸化いおうおよび硫酸を考えなければならないということになる。ここで、いおう酸化物（二酸化いおうおよび三酸化いおう）とカルシウムの反応を考える。まず、

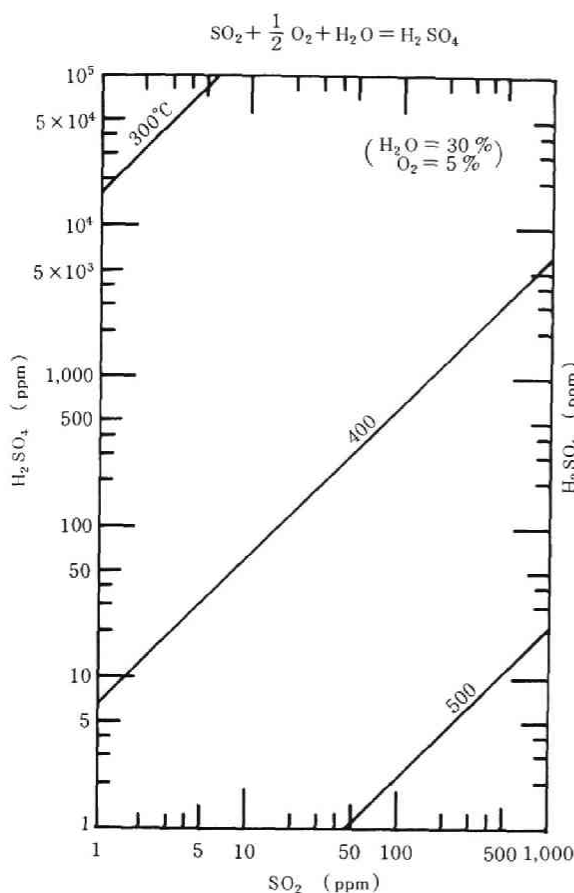


図 2.36 (a) SO_2 , H_2SO_4 の平衡

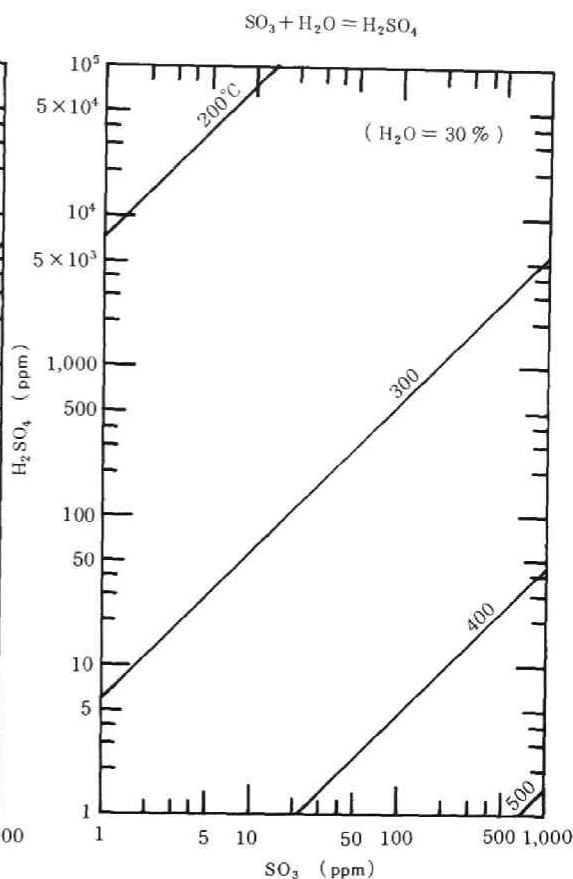


図 2.36 (b) SO_3 , H_2SO_4 の平衡



の3式における平衡状態をみたのが図 2.37 である。そして、



の3式における平衡状態をみたのが図 2.38 である。二酸化いおう、三酸化いおうのいずれを考えた場合にも、それらの分圧のきわめて低い範囲でも硫酸カルシウムが安定であることがわかる。たとえば、炭酸ガス濃度 1~100% ($\log p_{\text{CO}_2} = -2 \sim 0$), 二酸化いおう濃度 1~10⁶ ppm ($\log p_{\text{SO}_2} = -6 \sim 0$) の

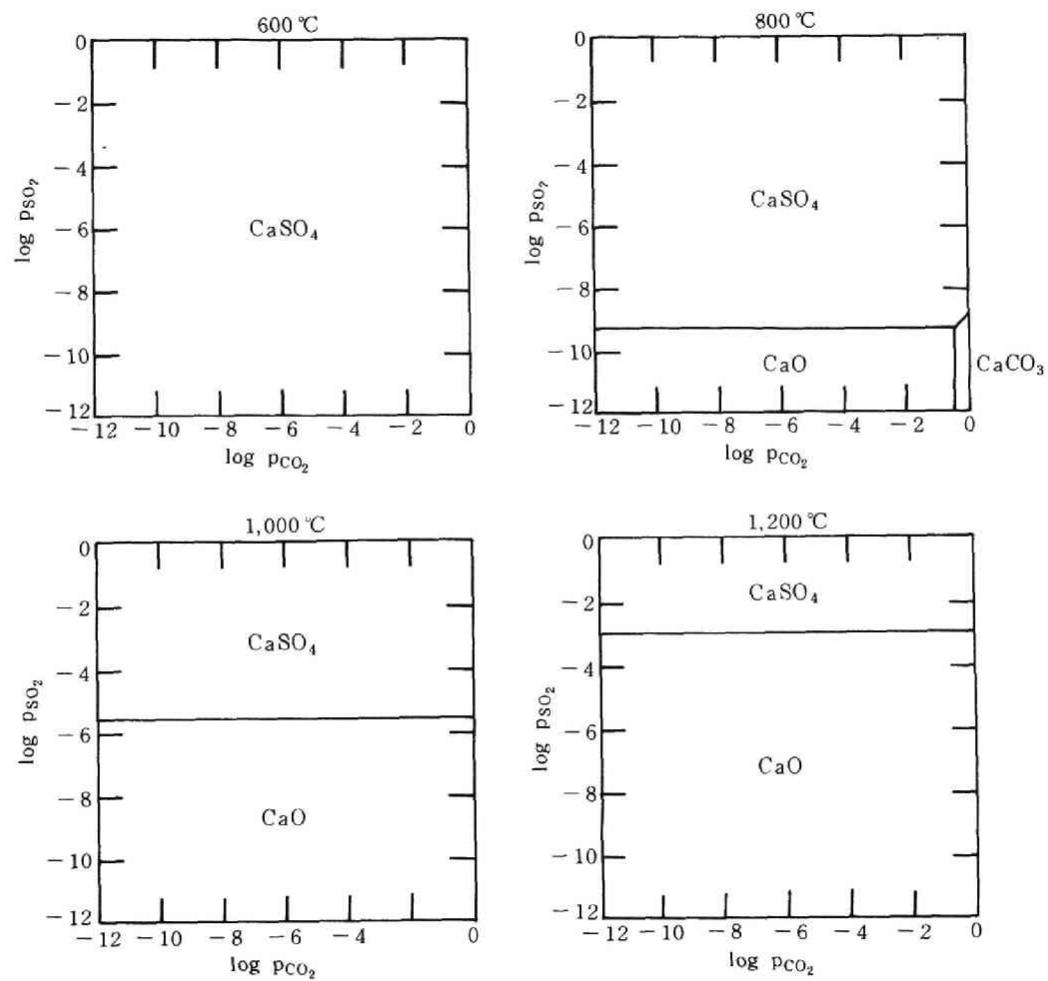


図 2.37 CaO , CaSO_4 , CaCO_3 の平衡

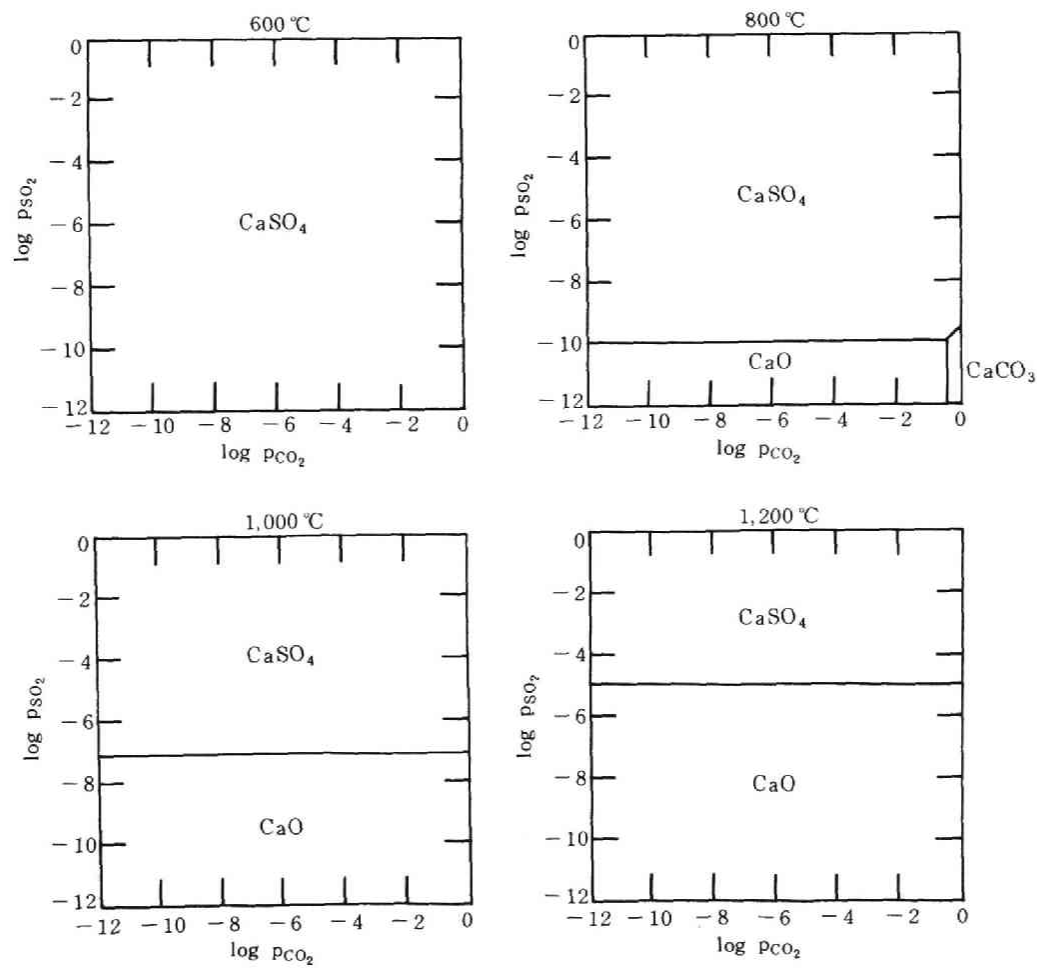
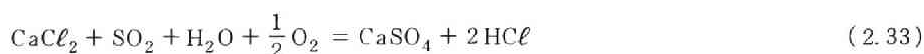


図 2.38 CaO , CaSO_4 , CaCO_3 の平衡

範囲では～800℃の温度範囲では硫酸カルシウムが安定化合物形態である。すなわち、～800℃の温度では、平衡二酸化いおう分圧は極めて低く、無視し得る濃度となる。1,000℃における平衡二酸化いおう濃度は、 $p_{\text{SO}_2} = -5.6$ (約 3 ppm)，1,200℃では $p_{\text{SO}_2} = -3$ (1,000 ppm) である。したがって、高温においてはカルシウムの脱硫効果は小さいが、低温では大きな脱硫効果が期待できることがわかる。以上のことから、先に述べたスラッジ中のいおう分の挙動についての結果では、カルシウム含有量の多いDスラッジでは排ガス中にいおう酸化物として出ていくいおう分がEスラッジにくらべ低いことが説明できる。

いおう酸化物と塩化水素をくらべてみると、カルシウムの存在下における平衡分圧は塩化水素の方がいおう酸化物より高く、平衡濃度という点からは、カルシウムは脱塩効果より脱硫効果の方が大きい。図2.39には、



によって、カルシウムが存在する場合の二酸化いおうと塩化水素の平衡関係を示した。温度が低いほど硫酸カルシウムが安定化合物形態である領域が大きく、高温になるにしたがって塩化カルシウムの安定領域が広がってくる。たとえば二酸化いおう 1 ppm ($\log p_{\text{SO}_2} = -6$) に対応する平衡塩化水素濃度は800℃で約 40,000 ppm ($\log p_{\text{HCl}} \cong -1.4$) であり、1,000℃で約 3,000 ppm ($\log p_{\text{HCl}} \cong -2.5$) である。すなわち、いおう酸化物が存在するとカルシウムの脱塩効果は非常に小さくなることがわかる。しかし、実際のプロセスでは、このような平衡が達成されることはなく、局所的な気固相反応の進行度が結果を左右すると考えられるので、中間的な脱硫、中間的な脱塩の結果が現われるものと考えられる。

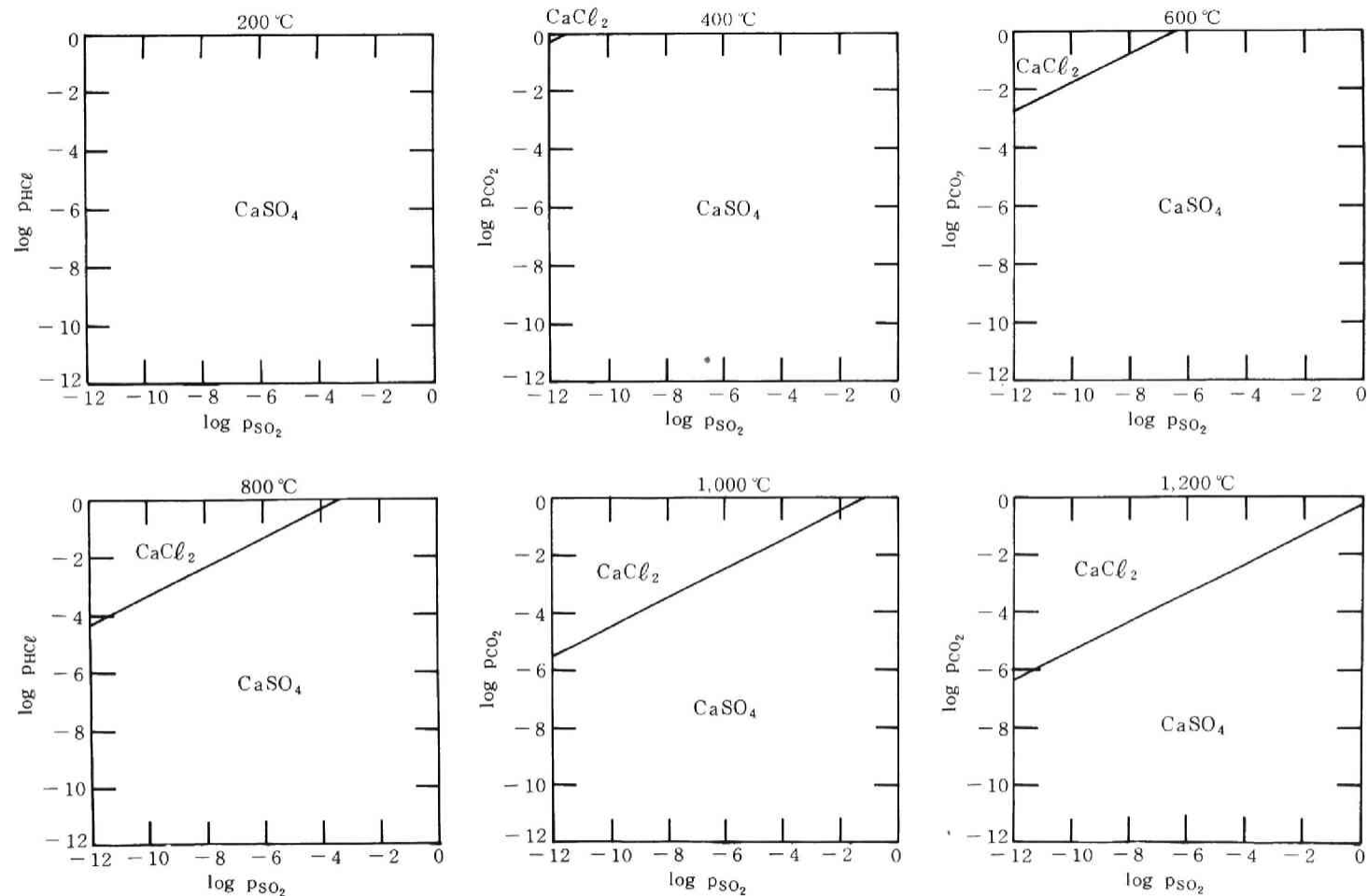


図 2.39 $\text{CaCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$ の平衡

参 考 文 献

- 1) 本多淳裕, 井上三郎; “下水汚泥脱水ケーキ焼却における2次公害の問題点”, 下水道協会誌, 8, No. 89, 21 (1971)
- 2) P. B. Liao, M. J. Pilat; “Air Pollutant Emissions from Fluidized Bed Sewage Sludge Incinerators”, Water & Sewage Works, 119, No. 2, 68 (1972)
- 3) 近藤準子, 岡沢和好, 浜田隆治; “下水処理場の機能解析”, 科学, 42, No. 5, 271 (1972)
- 4) 寺町和宏, 神山桂一; “活性汚泥による重金属の濃縮に関する研究”, 下水道協会誌, 11, No. 127, 32 (1974)
- 5) 寺島 泰, 青山 勲, 伊藤明人; “都市環境における重金属の移行と蓄積”, 総合研究「重金属による環境汚染とその制御」(1975)
- 6) 平岡正勝, 池田有光, 北田敏広; “大気環境の微量金属汚染”, 同上
- 7) 土木学会; 「下水汚泥の処理・処分および利用に関する研究報告書(昭和46年度)」(1972)
- 8) 平岡研究室; 「下水汚泥の処理処分対策研究(昭和50年度報告書)」405 (1976)
- 9) 土木学会; 「下水汚泥の処理・処分および利用に関する研究報告書(昭和47年度)」(1973)
- 10) 平岡研究室, (財)日本環境衛生センター, 三菱重工業(株); 「有害物質を含む汚泥の焼却処理技術の開発に関する研究」(1973)
- 11) 堀 義嗣, 千秋 昭, 岡沢 健; “汚泥焼却に関する研究—有害物質の挙動”, 三菱重工技報, 10, No. 5, 765 (1973)
- 12) 平岡正勝, 武田信生, 浜田健水; “汚泥焼却時における重金属の揮散に関する実験的研究”, 土木学会第28回年次学術講演会講演概要集(Ⅱ), 525 (1973)
- 13) 平岡正勝, 武田信生, 浜田健水; “下水汚泥焼却時の有害重金属の挙動について”, 環境技術, 3, No. 3, 164 (1974)
- 14) APHA, AWWA, WPCF; “Standard Method for the Examination of Water and Waste Water” 12nd ed. (1965)
- 15) 日本規格協会; 「JIS-K 0097 煙道排ガス中のカドミウムおよび鉛の分析方法」
- 16) 日本分析化学協会関東支部編; 「公害分析指針5, 2-6」, 共立出版(1972)
- 17) J. H. Perry ed.; “Chemical Engineers' Handbook” 3rd ed., McGrawhill (1973)
- 18) 平岡正勝, 武田信生, 浜田健水, 江川由修; “有害物質を含む汚泥の熱分解・焼却時の挙動について”, 第25回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演概要集, 22 (1974)
- 19) (財)日本環境衛生センター; 「産業廃棄物中の汚泥の焼却処理技術の開発に関する研究(昭和48年度報告書)」(1974)
- 20) 日本化学会編; 「化学便覧—基礎編Ⅱ」丸善(1977)
- 21) 化学工学協会編; 「物性定数 vol. 3」丸善
- 22) 高月 紘; “ごみ焼却炉からの有害ガス除去対策”, 「ゴミ焼却に伴う塩化水素ガスの対策に関する研究報告書」30, 日本公衆衛生協会(1972)

第3章 下水スラッジの熱分解特性

第1章において下水スラッジの焼却プロセスの問題点について概観し、第2章において下水スラッジの焼却時における有害物質の挙動について実験結果をもとに若干の考察を試みた。焼却炉内では、スラッジの乾燥、有機物質の炎燃焼および固定炭素の燃焼が同時並行的に起こっているものと考えられる。したがって燃焼過程は炎燃焼と固定炭素（チャー）燃焼の両過程から成り立っているが、都市ごみや石炭等とくらべ固定炭素の比率が低い下水スラッジでは全体として炎燃焼過程が支配的で、この過程でほとんどの有機物質が焼却されるものと考えられる。この炎燃焼は、スラッジ中の有機物質が熱によって分解され、ガス化して炎をあげて燃焼するものである。そこで、スラッジの焼却を考察する場合には、スラッジ中の有機物質の熱分解過程の把握が重要となってくる。

スラッジの不完全な焼却処理法では、各種炭化水素、アンモニア、シアン化水素、その他の悪臭物質が大気中へ放出されることが知られており、この問題の解明と対策のためにも熱分解特性を明確にしておく必要がある。

第1章においてスラッジの焼却が一般に高い空気比のもとで行なわれており、排ガス量が多くなることやちっ素酸化物の生成が問題となることを指摘したが、この問題の解決のためには熱分解法が有効である。熱分解法では、原理的には排ガス量は熱分解生成ガスを固体表面から除去、輸送するに必要な最小限の量でよい。実用的には熱分解に必要な熱量を得るために有機物の一部を部分燃焼するか、熱分解生成ガスを燃焼させることになるが、それでも全体としての排ガス量の節減ははかれる。また、第4章に述べるが、熱分解と焼却の過程を分離することによってちっ素酸化物の抑制も容易となる。

以上のようなことから、本章では下水スラッジの熱分解特性について論じる。

熱分解（pyrolysis）は、有機物質を無酸素ないし低酸素雰囲気中で加熱し分解する操作である。この際、① 水素、メタン等の炭化水素、一酸化炭素等からなる可燃性ガス、② 常温では液状である、酢酸、アセトン、メタノールのような有機物質を含むタールまたは油、③ 純炭素を含む残渣（チャー）が生成する。熱分解によって得られるガス成分、油成分の量や比率は、温度や加熱条件によって異なるといわれている。熱分解プロセスは、数百年前から活性炭の製法として用いられ、さらに、副産品としてメタノール、酢酸、テレピン油を木材から得るのに適用されてきたが、技術革新によって有機成分を得るプロセスとしては採算に合わなくなってきた。最近では、石炭のガス化技術^{1,2)}、都市ごみからの資源回収技術³⁻⁶⁾として熱分解の研究は活発に行なわれている。スラッジの熱分解に関する研究は1973年以前にはほとんど見当たらず、わずかに W. Noack⁷⁾ が半工業的な規模での実験結果を消化法と比較した例がみられるにすぎない。これは、下水スラッジは一般に含水率が高く発熱量が低いために、これを熱分解して得られるガスに燃料的な魅力が乏しく、また、ガス化プロセスとしてすでに消化法が確立されていたからであろう。1973年平岡らは、下水スラッジ脱水ケーキを嫌気性雰囲気中で熱分解し、その熱分解生成物の質と量について、とくに熱的性質に注目して実験的に研究すると同時に、熱分解反応速度を定式化した⁸⁻¹⁰⁾。この研究によ

り、スラッジの熱分解に対する関心が高まり、各所で研究が行なわれるようになってきている。

スラッジの熱分解は、燃料としての資源回収よりもむしろ、スラッジの減量化、安定化をはかると同時に排ガス量の低減、ちっ素酸化物の生成抑制、スラッジ中クロムの酸化防止に対し有効であることが認められ、たとえば第4章に述べるような二段燃焼法として生かされてきている。

本章では、スラッジの熱分解による各種炭化水素類の挙動と残渣の性状を明らかにしていくと同時に、熱分解によって生じるアンモニア、シアン化水素等のガス成分の挙動を論じる。

第1節 下水スラッジの熱分解による炭化水素類の生成

平岡ら^{8~10)}は、ペンチスケールの実験によって、400～800℃の熱分解温度条件での下水スラッジの熱分解生成ガスの質と量ならびにタールおよび残渣固形物質の生成量を調べた。そして、熱分解生成ガスについてはその反応速度に重点をおいて解析し、反応速度を定式化した。この研究によれば、熱分解温度の上昇とともにメタン、エチレン、エタンの生成量は増大するが、熱分解温度700℃前後ではほぼ一定値となる。単位乾スラッジ当たりの熱分解生成ガスの量は表3.1に示したようになっている。熱分解残渣の量は熱分解温度の上昇とともに減少するが、約700℃以上の温度では、ほぼ一定値となる。タールとして捕集される高沸点物質は、約600℃まで熱分解温度の上昇とともに増大する

表3.1 熱分解生成ガスの量 (mg/g dry sludge)⁸⁾

生成ガス \ 熱分解温度 (℃)	400	500	600	700
メタン	4.955	10.230	20.430	22.566
エチレン	1.481	9.330	25.449	28.260
エタン	1.948	5.046	6.570	6.000
合計	8.384	24.606	52.449	56.826

が、それ以上の温度ではむしろ減少する傾向を示す。これは、タールの二次的分解と、材料の加熱速度の増大によるものと考えられる。

本研究では、熱分解生成ガスの分析対象を拡張するとともに、雰囲気中の水蒸気の影響による熱分解過程の変化についても実験的に考察を加えることにした。

1.1 実験装置と方法

(1) 実験装置

この実験に使用した熱分解装置のフローシートは図3.1に示したとおりである。スラッジの熱分解を行なう反応管は50mmφ×500mmの石英円筒管であり、これを電気炉によって加熱する。試料スラッジは石英製試料ポートに入れ、温度の測定は試料皿の内側底部にCromel-Almel熱電対検出端を置いて行ない、この温度を操作温度とした。熱分解系のキャリアーガスにはアルゴンを用い、その流量は0.85ℓ/分(常温)とした。熱分解系に水蒸気を送入する際には、水蒸気発生装置内の水温を87±2℃に制御しキャリアーガスをこの水中でバブリングすることによって水蒸気を送入した。反応管から出たキャリアーガスと熱分解生成ガスの混合ガスは、蛇管冷却管、タール溜めを経てガスサンプリング管に導入した。ガスサンプリング管は長さ400mm、内径7mmの耐圧ゴムチューブであり、これに内容積2mlの注射器を約40本程度さし込んだ。ガス分析は柳本ガスクロマトグラフG-80により行なった。使用カラムと検出器は表3.2

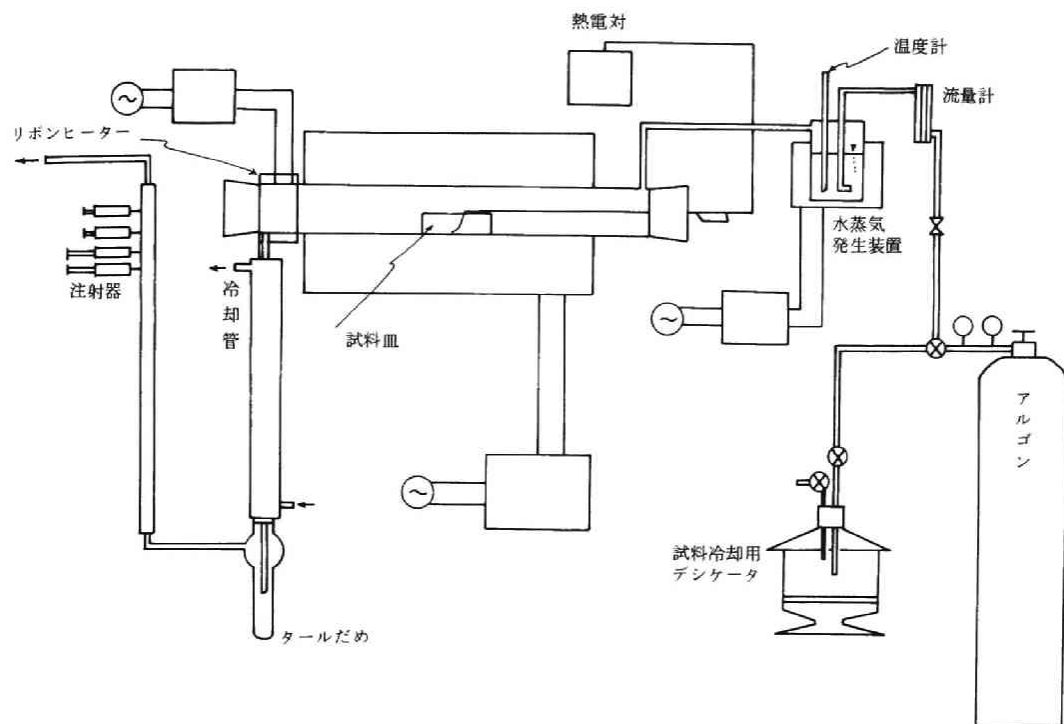


図 3.1 実験装置フローシート

表 3.2 ガスクロのカラムと検出器

ガ ス	カ ラ ム	検 出 器
CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8	ポ ラ パ ッ ク Q	FID
Ar, H_2O		TCD
H_2 , Ar, N_2 , CO	モ レ キ ュ ラ ー シ ー ブ	TCD
Ar, CO_2	活 性 炭	TCD

に示した。試料スラッジおよび熱分解残渣中の炭素、水素、ちっ素の定量には柳本 CHN コーダー MT-2 を使用した。

(2) 実験方法

本実験では、雰囲気中の水蒸気による熱分解過程の変化をみるために、試料とするスラッジは乾燥状態のものと含水状態のものを準備し、乾燥状態のものには雰囲気中に水蒸気を送入する実験も行なった。試料スラッジには A 下水処理場の石灰薬注脱水ケーキを使用し、このケーキをある程度乾燥し粉碎後 16 メッシュのふるいを通し、さらに $105 \pm 2^\circ\text{C}$ で 24 時間乾燥し放冷したものを含水率 0% の試料とした。含水試料スラッジは、一旦乾燥したスラッジに蒸留水を加え充分混合し含水率 48% に調整した。いずれの場合も、1 回の実験に使用したスラッジの試料重量は乾燥スラッジとして 11 ~ 11.5 g である。この試料ス

スラッジの強熱減量 (800℃, 2 Hr) は 52.78 %, 炭素は 26.03 %, 水素 3.77 %, ちっ素 2.96 % (いずれも乾量基準) であった。

熱分解の実験では、反応管をあらかじめ所定の温度にまで加熱しておき、試料を入れた試料皿を炉外の反応管内に放置し、スラッジ層中の空気をキャリアガスで充分置換しておく。その後、試料皿をすみやかに反応管内炉部へ移動し、この時刻を反応開始時刻とした。試料そう入による温度低下を補うために炉をさらに加熱し、スラッジ層底部の温度が所定温度となるように温度調節を行なった。熱分解ガスのサンプリングは反応開始時刻から 30 秒ごとに 7 分まで、以後 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30 分に行なった。これらのガスサンプルはガスクロ分析に供した。

表 3.3 熱分解温度と時間

熱分解時間は、予備的な検討の結果から

各温度条件に対し表 3.3 に示したように設定した。そして、所定の分解時間を経過した後直ちに試料皿を炉外の反応管内

温 度 (℃)	600	650	700	750	800
時 間 (分)	80	70	60	50	40

に静置して充分温度を低下させ (50℃以下) た後、アルゴンガスでみたしたデシケータ中で放冷、乾燥した。この残渣は重量測定と炭素、水素、ちっ素の分析に供した。

1.2 実験結果と考察

(1) スラッジ層の温度変化と熱分解ガスの生成速度

実験では、厚さ約 1 cm のスラッジ層の底部の温度を測定した。この温度測定結果の一例が図 3.2 である。図によれば、スラッジを絶乾状態にして投入した場合には、水蒸気を送入する場合も送入しない場合もスラッジ底部の温度上昇には大きな差は認められない。これに対し、スラッジを含水率 48 % の状態で投入した場合には、投入後約 30 秒から 30 秒間ほど 100℃ 程度の温度が続き、一時的に温度上昇が止まる。この傾向は炉の初期温度が低いほど明確に現われ、図では設定温度 600℃ の場合が最も顕著である。これは明らかにスラッジ中の水分移動・乾燥の経過を表わしている。所定温度に設定した電気炉中にスラッジを投入すると、スラッジ層の表面はただちに操作温度に上昇するが、スラッジ中層～底層では温度上昇に時間がかかり、底部では設定温度に到達するのに 4～5 分 (含水率 48 % のスラッジで 600℃ の場合には 8 分) を要していることになる。

このように、材料が温度分布を持つことになったことが、熱分解ガスの生成パターンにも影響を与える結果をもたらした。図 3.3 (a) (b) には、乾スラッジ 1 g 当たりの熱分解ガスの生成速度を示した。ここで示した熱分解ガスは、メタン (CH_4)、エチレン (C_2H_4)、エタン (C_2H_6)、プロピレン (C_3H_6)、プロパン (C_3H_8)、水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2) の 8 種のガスであるが、この他にもブチレン (C_4H_8)、ブタン (C_4H_{10}) の存在が認められた。しかし、後 2 者は生成量が微量であったので無視した。これらの図から分かるように、熱分解ガスの生成速度曲線には、ピークが 2 つ出現している場合がある。従来の研究ではスラッジ試料量が最大 1.5 g であり、この場合には、スラッジ層内の温度分布はほとんど無視できて、熱分解ガスの生成速度曲線には単一のピークしか現われていない。これに対し、スラッジ層が温度分布をもつ場合には、低温域で熱分解し生成した成分が高温スラッジ層あるいは気相を拡散する間に再分解を起こし、直接分解した成分と重なり合うために複雑な生成速度曲線のパターンを描く

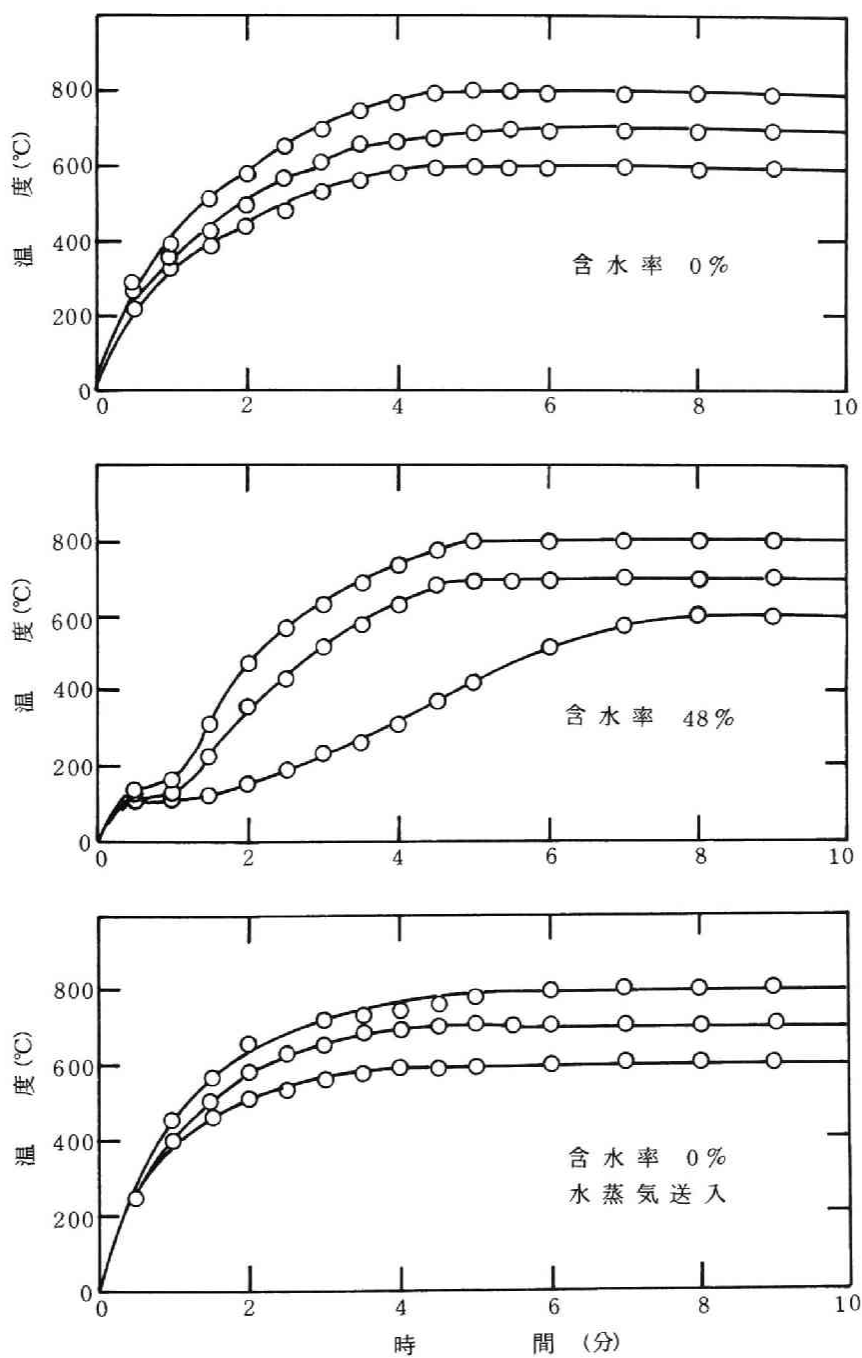


図 3.2 スラッジ層底の昇温状態

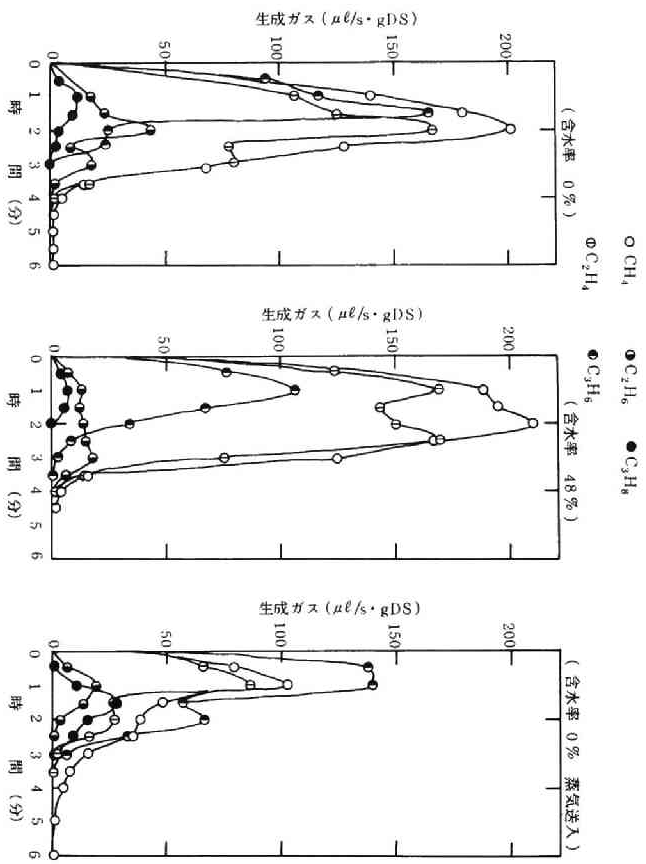


図 3.3 (a) 熱分解ガスの生成 (700°C)

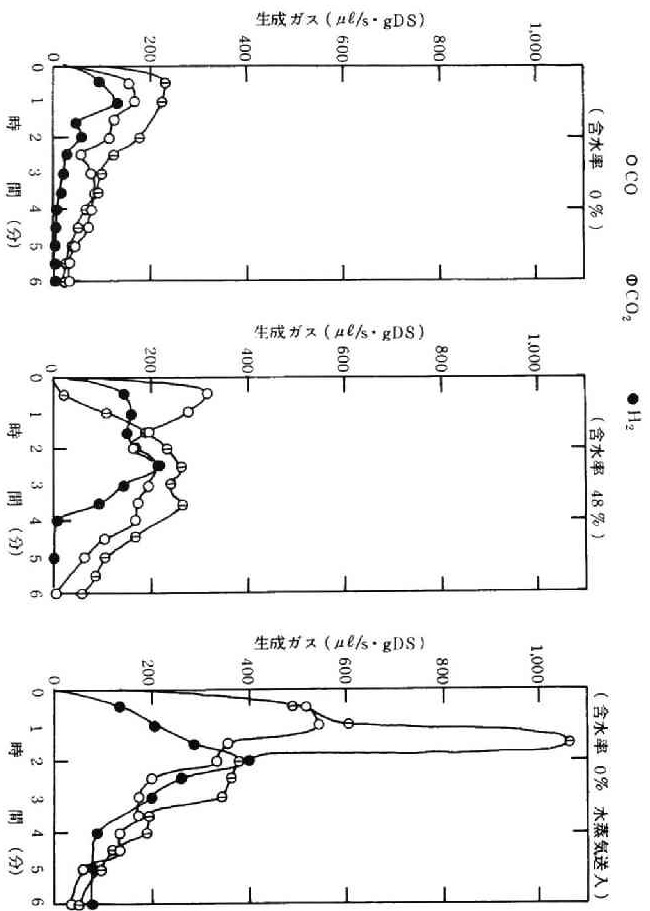


図 3.3 (b) 熱分解ガスの生成 (700°C)

ものと考えられる。

(2) 熱分解ガス

つぎに、熱分解ガスの生成量をその累積値でみていく。図 3.4 (a) ~ (c) には、反応時間 t までに熱分解生成したガスの量を炭素の重量に換算して示してある。図によれば、操作温度が高くなるにしたがって、これらの炭化水素ガスの生成量が大となることがわかる。累積値の曲線が時間軸に平行になった点が反応の終点であるといえるが、操作温度が上昇するにつれて反応終了時間がはよくなっている。反応終了時間という点では、絶乾スラッジを試料とした場合、水蒸気送入の有無はほとんど影響を与えていないのに比して、含水率 48% のスラッジを試料とした場合には、反応時間が長くなっている。このことは、炭化水素についてのみいえることで、後に示す一酸化炭素や二酸化炭素についてはあてはまらない。ガス化したものの成分については後に詳しく述べるが、ガス化した炭素量の多さの順位でみると絶乾スラッジで水蒸気を送入しない場合と 48% の含水率のスラッジの場合では大差はなく、絶乾スラッジに水蒸気を送入した熱分解では、明らかに組成上の変化が見受けられる。たとえば、800℃ の場合、絶乾スラッジで水蒸気送入がない場合および含水率 48% のスラッジの場合にはエチレンが最も生成量の多いガスであるが、絶乾スラッジに水蒸気を送入した場合には、プロピレンが最も生成量の多いガスとなる。

つぎに、一酸化炭素と二酸化炭素についてみたのが図 3.5 である。絶乾スラッジで水蒸気の入力がない場合には、一酸化炭素の生成量は温度の上昇とともに多くなり、しかも反応終了時間は早くなっている。これに対して、水蒸気の入力がある場合には、反応終了時間は温度上昇とともにむしろおそくなっている。

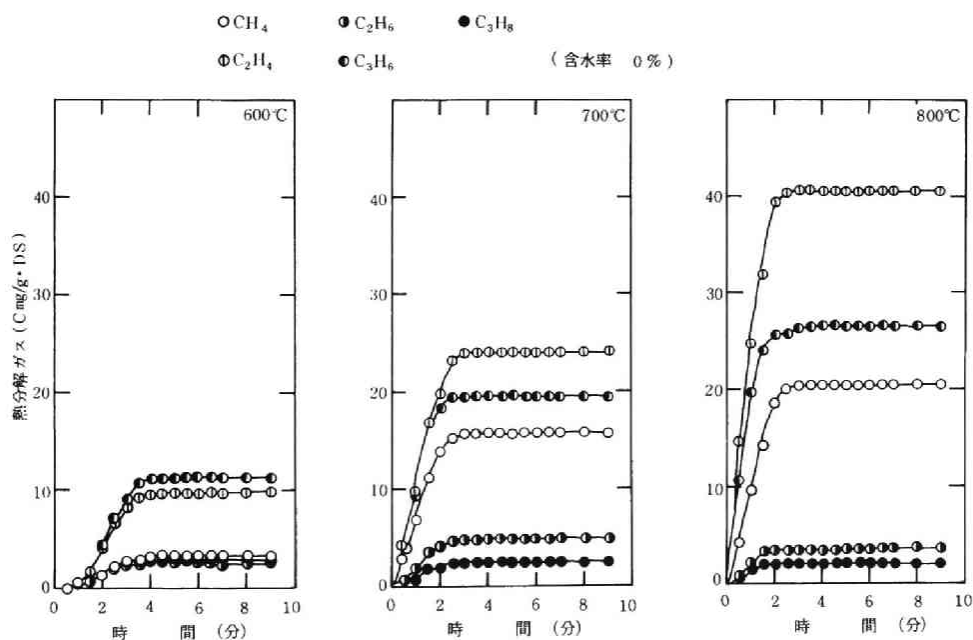


図 3.4 (a) 炭化水素の生成量

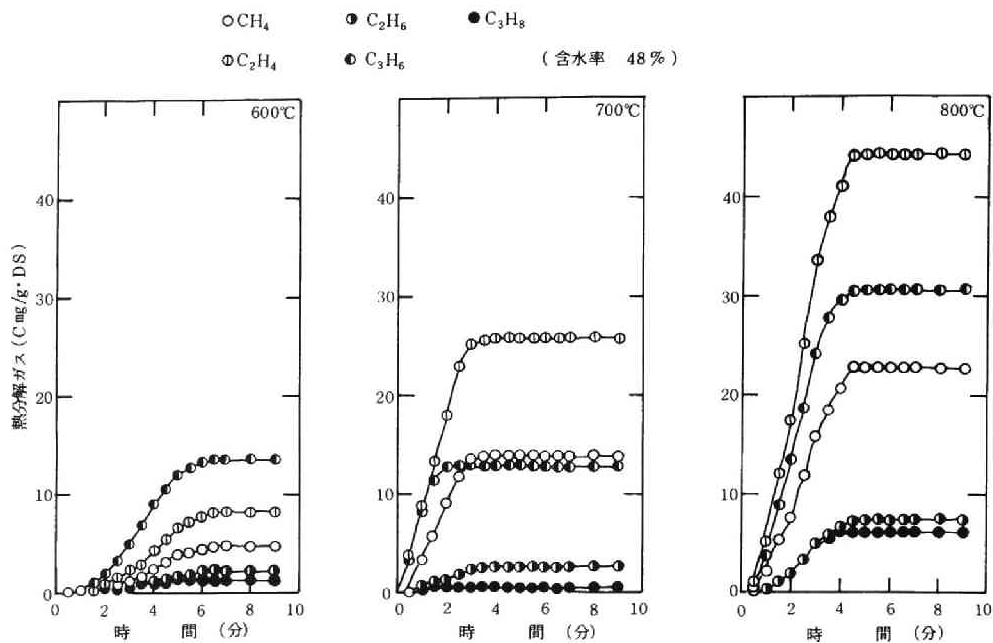


図 3.4 (b) 炭化水素の生成量

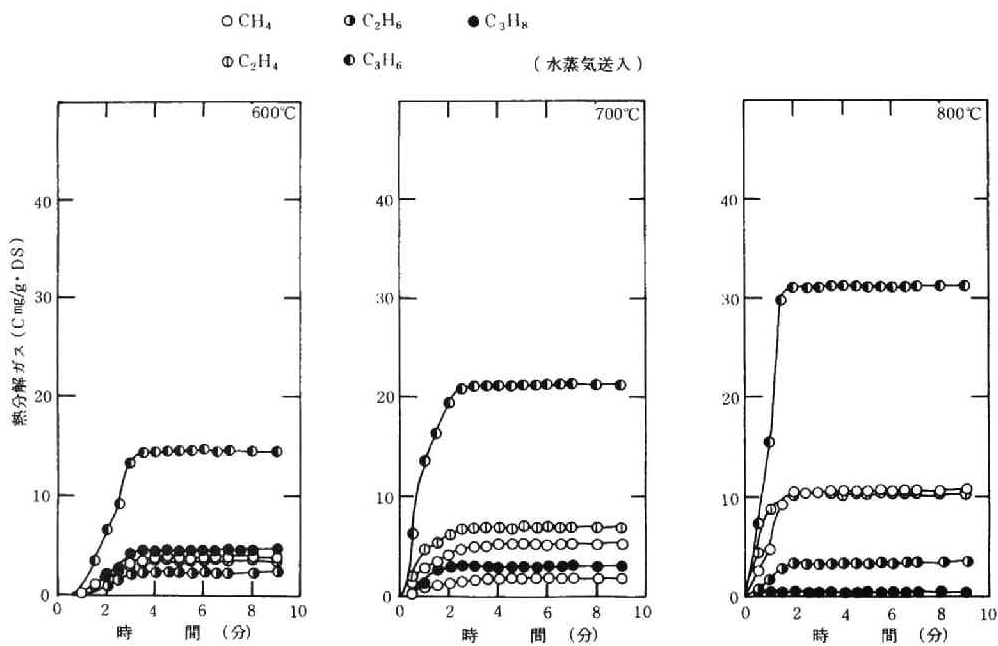


図 3.4 (c) 炭化水素の生成量

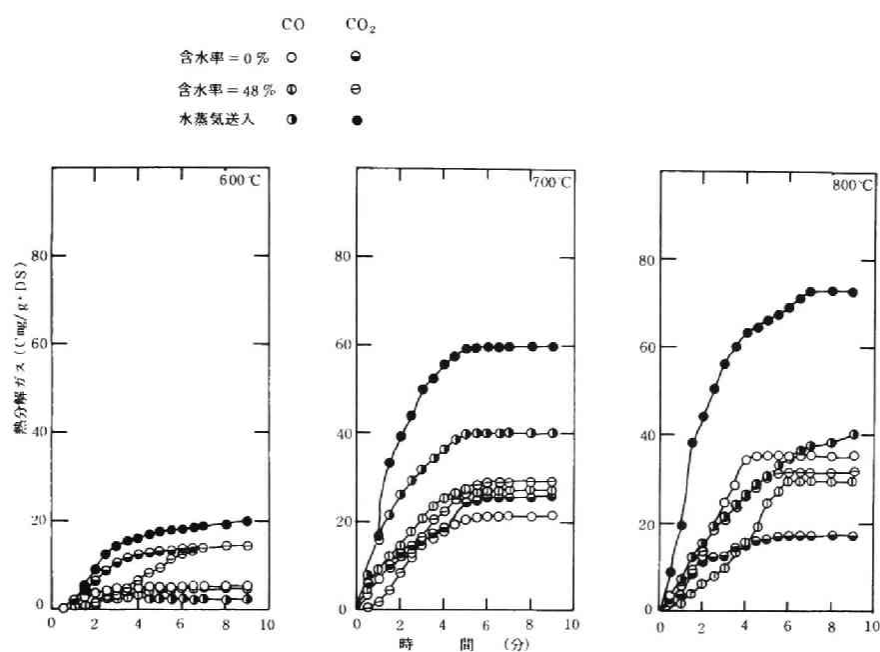


図 3.5 一酸化炭素，二酸化炭素の生成

この傾向は二酸化炭素についても同様で，とくに800℃で水蒸気送入している場合には一酸化炭素および二酸化炭素の終了時間がはっきりせず，長時間にわたってその生成が認められる。このことは，後の残渣の分析結果において確認するが，800℃の高温において，絶乾状態ではガス化しない物質から一酸化炭素および二酸化炭素が生成していることを示唆している。

これまでの結果から，熱分解ガスの組成およびその量が，スラッジの含水状態および水蒸気の送入の有無ならびに温度によって影響を受けることが分かった。含水状態（この実験では含水率48%）が熱分解ガスの組成に与える影響は温度上昇に及ぼす効果と雰囲気中の水蒸気分圧を高める効果という2つの側面をもっている。そしてこのような実験の装置的条件下では，いずれの効果も反応の比較的初期の段階にのみ現われ，中途半端な意味しかもたなくなると考えられる。そこで，絶乾状態で水蒸気の送入がある場合とない場合のみに限って熱分解ガスの組成および量をみる。このために，各熱分解ガスについてその単位乾スラッジ当たりの生成量を図示したのが図3.6である。まず，水蒸気送入のない場合についてみると，メタン，エチレン，プロピレン，一酸化炭素は，温度の上昇に伴ってその生成量が単調に増加の傾向を示している。一方，エタンは600→700℃で増加しているのに対し700→800℃では減少している。この傾向は二酸化炭素も同様で，プロパンはこれと逆の傾向を示している。これらのうち，メタン，エチレン，エタンについては従来の研究によっても全く同様の傾向が認められている（表3.1）⁸⁾。水蒸気を送入した場合には，メタンは600℃でほとんど変化がないにもかかわらず700，800℃では生成量の顕著な減少が認められる。エチレンは600～800℃で水蒸気の送入によって生成量の減少を示し，とくに

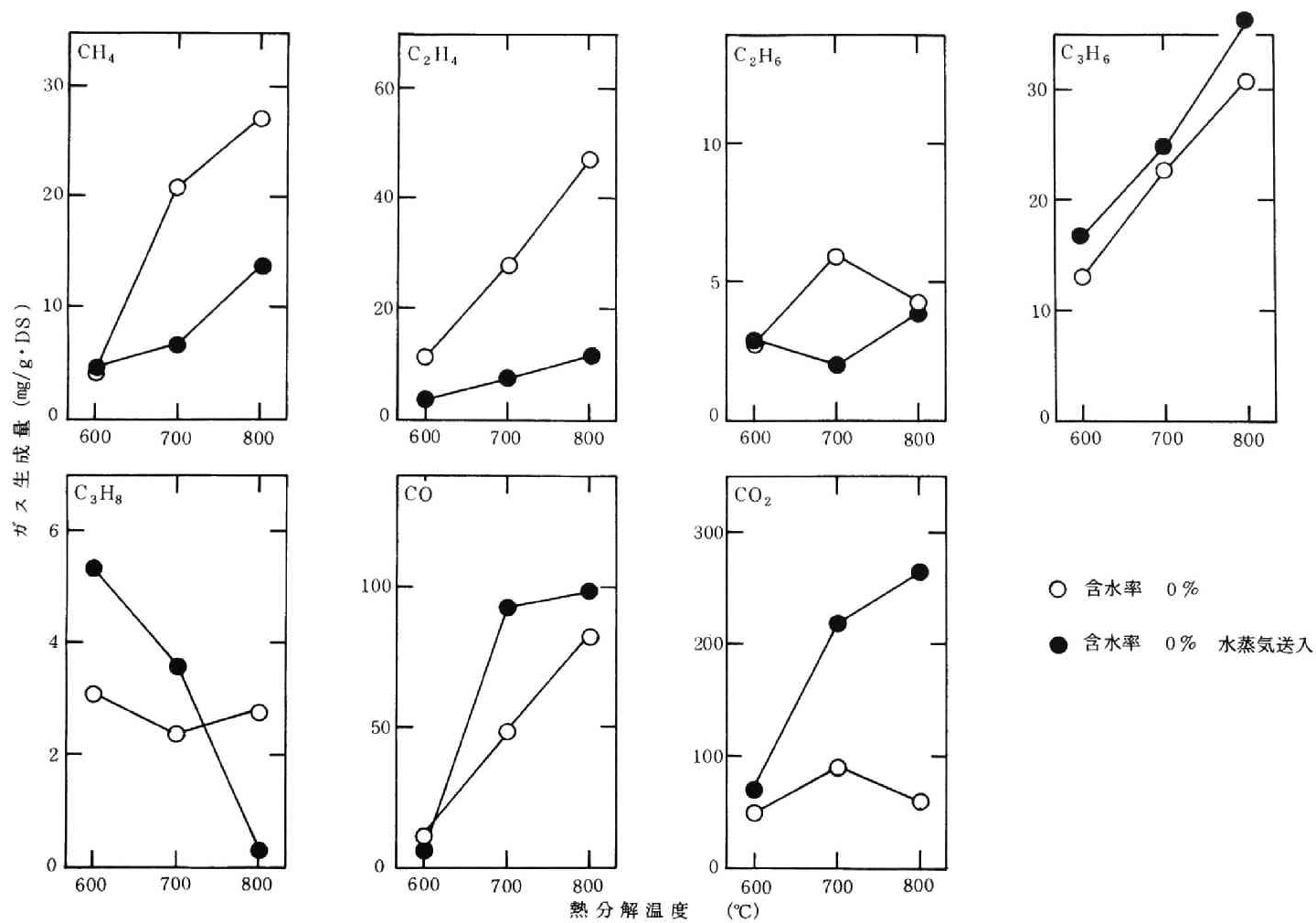


図 3.6 熱分解条件による生成量の変化

高温になるとその傾向は顕著である。エタンは700℃で減少を示しているが600, 800℃では変化がない。プロピレンは水蒸気送入によって若干の生成量の増加を示す。プロパンは600, 700℃で増加を示すが800℃では減少する。一酸化炭素および二酸化炭素は水蒸気の送入によって増加し、とくに高温での増加が著しい。これらの結果を総括的にみるために、水蒸気送入がない場合とある場合について炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素の生成量の比較を行なったのが図3.7である。この図からわかるように、水蒸気の内容は炭化水素の生成量を減じ、一酸化炭素および二酸化炭素の生成量の増大をもたらす。

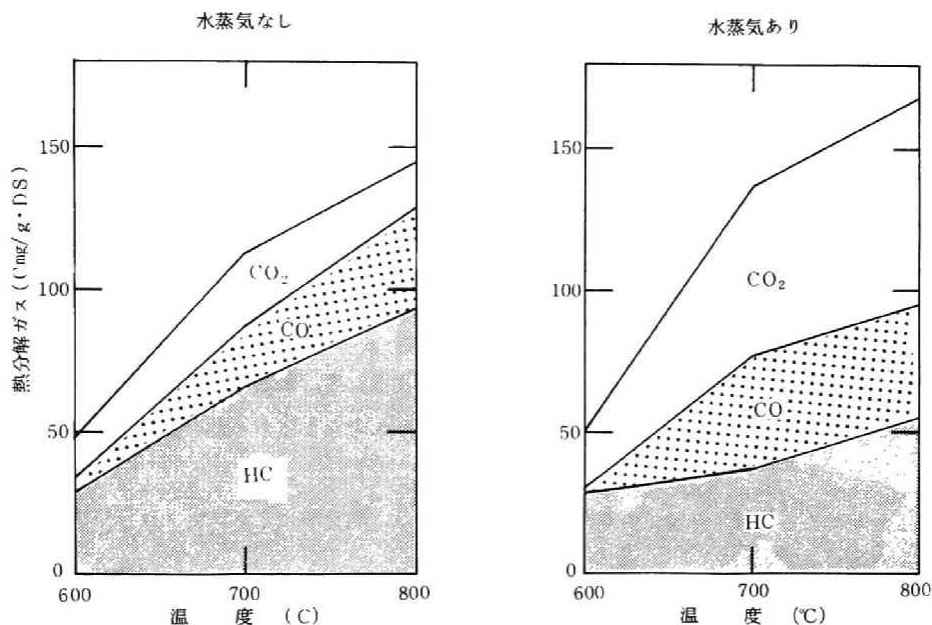


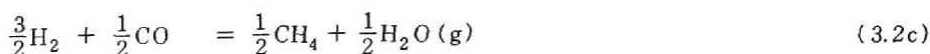
図 3.7 炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素の生成に及ぼす水蒸気の効果

熱分解反応は低沸点物質の揮発につづいて起こる凝縮とクラッキングの複雑な過程であるが、固定炭素の分解に関しては石炭から合成ガスを作る反応と同様に考えることができる。¹¹⁾



あるいは、





(3.1) 式も (3.2) 式も中間段階が異なるだけで結果は同じである。水蒸気の効果は (3.1a) (3.2a) 式の反応を進行させる。この反応は低温 (600 ~ 800℃) では遅いが、アルカリ炭酸塩の存在はその触媒効果によって反応速度を早める。炭素-水蒸気反応による中間生成物のメタン化すなわち (3.1b) および (3.2c) 式は通常メタン化触媒 (ニッケル触媒等) が使用される反応であり、この触媒効果の期待できない下水スラッジの熱分解ではその進行は非常にゆるやかなものになるものと考えられる。これに対し、先の (3.1a) (3.2a) の反応は下水スラッジ中のカルシウム、ナトリウム等の効果によって低温においても十分進行するものと考えられる (この推論の根拠は残渣の性質の項で述べる)。以上のことから、水蒸気送入の場合には、(3.2a) (3.2b) の反応が進み、スラッジ中の炭素が一酸化炭素や二酸化炭素を生成するが、メタン化反応は遅く、メタンの増加にはつながらないものと考えられる。また、炭化水素が水蒸気送入によってむしろ減少しているのは、高二酸化炭素濃度にもとづく酸化反応の進行や、水蒸気の強熱分解にもとづくラジカルな酸素による酸化反応の進行が考えられる。

(3) 熱分解残渣

熱分解ガスの分析結果によって、ガス側の組成とそれに与える温度、水蒸気の影響が分かったが、熱分解の固相側での意味を調べるために、残渣の重量変化、炭素、水素およびちっ素の変化を実験的に検討した。

図 3.8 は熱分解による試料スラッジの重量減少を、図 3.9 は、熱分解による試料スラッジ中の炭素、水素、ちっ素の減少を示した。

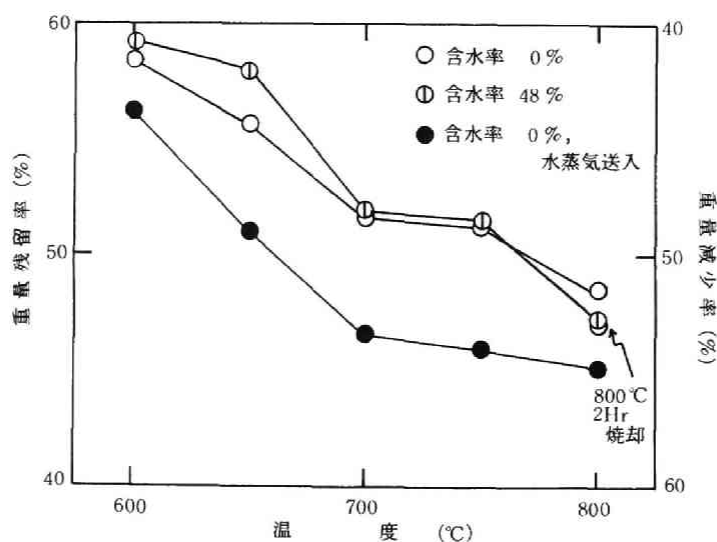


図 3.8 熱分解による重量減少

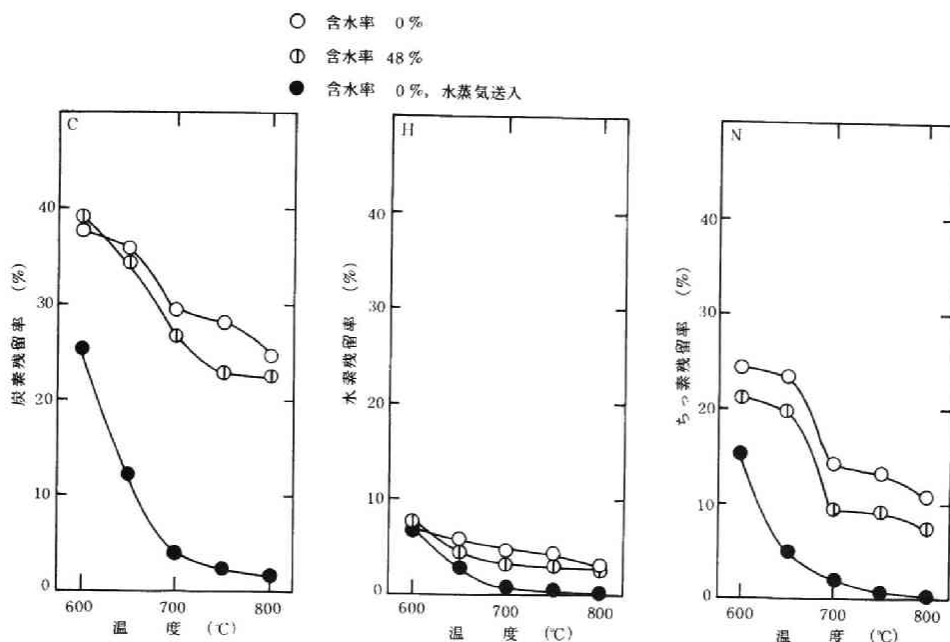


図 3.9 熱分解残渣の炭素，水素，ちっ素残留率

まず，図 3.8 によれば，水蒸気を送入しない場合，スラッジの含水率の違いによる重量減少率の差は 600，650°C の低温において若干認められるものの全体として大きな差を生じていない。これに比較して，水蒸気を送入した場合には明らかに重量減少率は大きくなっている。水蒸気を送入した場合としない場合の差は 700～750°C で最も大きく，約 5 % である。800°C，2 時間の条件で空气中で焼却したものの重量減少率（強熱減量）は，52.78 % であり，これと比較すると 700～800°C の水蒸気存在下での熱分解ではこれ以上の重量減少を示していることになる。これは，熱分解の場合，スラッジ中の無機成分の一部が完全に酸化されないために起こる現象であると考えられる。たとえば，残渣中のいおう分の形態が焼却の場合には SO_4^{2-} の形であるのに対して熱分解の場合には $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の形のものが多いことが指摘されている。¹²⁾

このように，熱分解が強熱減量の値よりも大きな減量を示すことから，熱分解残渣の強熱減量を測定すると負の値となることがしばしば生じる。すなわち，強熱減量測定時に残渣中の成分が酸素と結合し重量が増加する現象が起こる。このようなことから，熱分解残渣の評価に従来の強熱減量という指標を使用するのは不適當である。

熱分解による重量減少の温度による影響をみると，600～700°C の間で温度上昇による重量減少の効果が大きいことがわかる。そして，700～800°C の間では温度に対する重量減少率の曲線の勾配はゆるやかである。

つぎに，熱分解による炭素，水素，ちっ素の残渣への残留を図 3.9 によってみていく。

炭素の残留率は、650～800℃において、乾燥スラッジにくらべ含水スラッジ（含水率48％）の方が2～3％小さくなっており、水蒸気の効果が見われていることがわかる。水蒸気送入の場合を水蒸気送入なしの場合と比較すると、600～800℃の温度範囲にわたって大巾に炭素の残留率が下がっていることがわかる。これは、水蒸気によって残渣中の炭素のガス化が活発に行なわれていることを示している。乾燥スラッジおよび含水スラッジの場合には、温度に対し炭素の減少曲線はほぼ直線的であるのに対して、水蒸気送入の場合には、600～700℃の間で直線的に急激な減少を示し、700～800℃ではゆるやかな勾配となっている。そして、700℃以上では炭素の残留率が約5％以下となっている。残渣の色調は水蒸気送入がない場合には黒色であるのに対し、水蒸気送入がある場合には700～800℃では灰色であり、炭素の残留が少ないことが観察によっても分かる。生成ガスの分析結果からみれば、水蒸気による炭素のガス化によって生じる成分は主として一酸化炭素および二酸化炭素である。

スラッジ中の水素は熱分解によってガス化しやすく、600℃の低温においても残渣への残留率は約7％である。この残留率は温度の上昇とともに低下し、水蒸気の効果も温度上昇に伴い大きくなり、800℃では水素の99％がガス化している。

ちっ素の残留率は温度の上昇に伴って低下するが、とくに600～700℃における温度上昇の効果が著しい。水蒸気の送入はスラッジ中のちっ素分のガス化にも効果があり、大巾な残留率低下をもたらしている。これは、水蒸気の強熱分解による水素がアンモニア生成を助長することに起因するものと考えられる。水蒸気存在下の熱分解では、700℃以上の温度でちっ素の残留率は2％以下となっている。

以上、炭素、水素、ちっ素についてみると、いずれも水蒸気存在によってそのガス化が促進されることがわかった。また、元素の種類からみると、水素は最もガス化しやすく、ついでちっ素、炭素の順である。水蒸気の送入がない場合、600～800℃の温度範囲で炭素、水素の減少率は温度上昇に対しほぼ直線的に変化するが、ちっ素の場合には650～700℃の間で温度上昇の効果が著しい。

第2節 下水スラッジの熱分解によるアンモニア、シアン化水素の生成^{13, 14)}

下水スラッジ中には、乾量基準で3～6％のちっ素が含まれており、このちっ素分が熱分解あるいは焼却時にどのような挙動をするかは重要な問題である。なぜなら、空気比の高い高温での焼却がなされる場合にはスラッジ中のちっ素分がFuel-NO_xに転化するし、また、不十分な空気量での低温燃焼では、アンモニアやシアン化水素等の有害ガスが排出されるからである。高空気比におけるちっ素酸化物の生成は、固相のちっ素の直接的酸化によるものではなく、スラッジ中のちっ素分がガス化し、そのものが酸化されて形成されるという経路が考えられるので、いずれにしてもスラッジ中のちっ素分が熱分解段階でどのような挙動をするかを調べるのが基本的に重要なこととなってくる。スラッジの熱分解ガスに含まれるちっ素化合物の代表的なものはアンモニアおよびシアン化水素である。熱分解反応進行過程においては中間的な生成物としてアミン類等も考えられるがこれらの高沸点物質は凝縮・再分解を繰り返していずれは単純な分子となると考えられるので、代表的なアンモニアとシアンを把えておくことによって反応の大筋はつかめるはずである。そこで、下水スラッジを試料とした熱分解のベンチスケール実験によってアンモニア、シアン化水素の生成量を実験的に求めてみた。

2.1 実験装置と方法

(1) 実験装置

実験装置は第1節に述べたものと同様であるが、反応管は30mmφ×500mmの小型石英製反応管であり、フローシート図3.10に示したように排ガスを吸収びんによって吸収するようにしている。

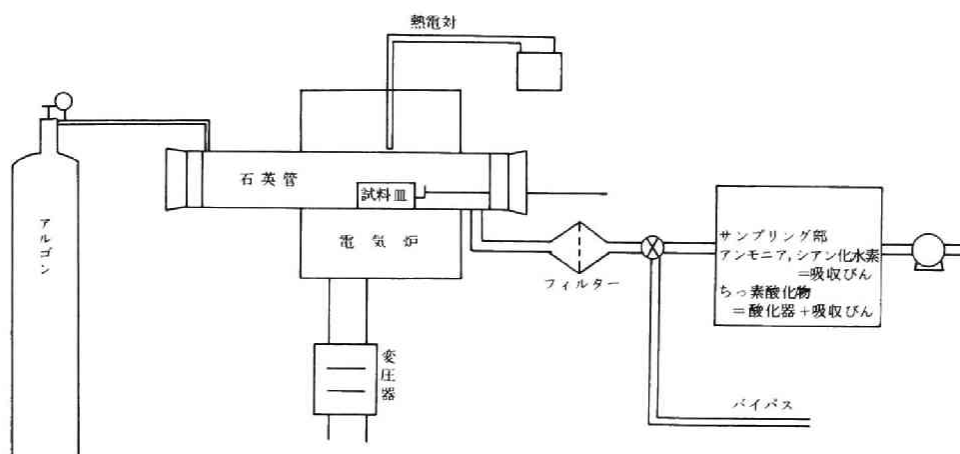


図 3.10 実験装置フローシート

(2) 実験方法

試料スラッジとしてA下水処理場の石灰葉注脱水ケーキを使用した。このスラッジの到着ベースの含水率は74.73%，強熱減量は55.46%，炭素47.33%，水素6.67%，ちっ素4.89%（一部の実験では4.72%）（いずれも乾量基準）であった。なお、高位発熱量は2,650kcal/kg・DSであった。この脱水ケーキを赤外線ランプ下にてかき混ぜながら粉碎しふるいにかけてもの約4g秤量して試料皿にとり、これを実験試料スラッジとした。試料の含水率は約7%であった。試料のそう入方法等は第1節と同様である。キャリアーガスにはアルゴンガスを使用し、その供給量は、ガスの吸収速度を考慮して0.2ℓ/分とした。熱分解時間は、各熱分解温度において残渣重量が変化しなくなるまでの時間を予備実験により求めて決定した。排ガスを吸収させた吸収液は、アンモニアをインドフェノール法（JIS K0099-1966）で、シアン化水素をイオン電極法¹⁵⁾で測定した。熱分解残渣は第1節と同様に柳本CHNコーダーMT-2によって炭素、水素、ちっ素の分析を行なった。

2.2 実験結果と考察

450～900℃の熱分解温度で得たアンモニアの生成量の結果を図3.11(a)に示した。同図中には、別の時期に同一処理場でサンプリングした試料（ちっ素含有率3.61%）を約60%の含水率で約10g、同様の方法で熱分解したときの結果も示してある。これらの結果は大略、本実験の結果と一致している。図によれば、アンモニアの生成量は熱分解温度の上昇に伴い増大していることがわかる。温度に対するアンモニ

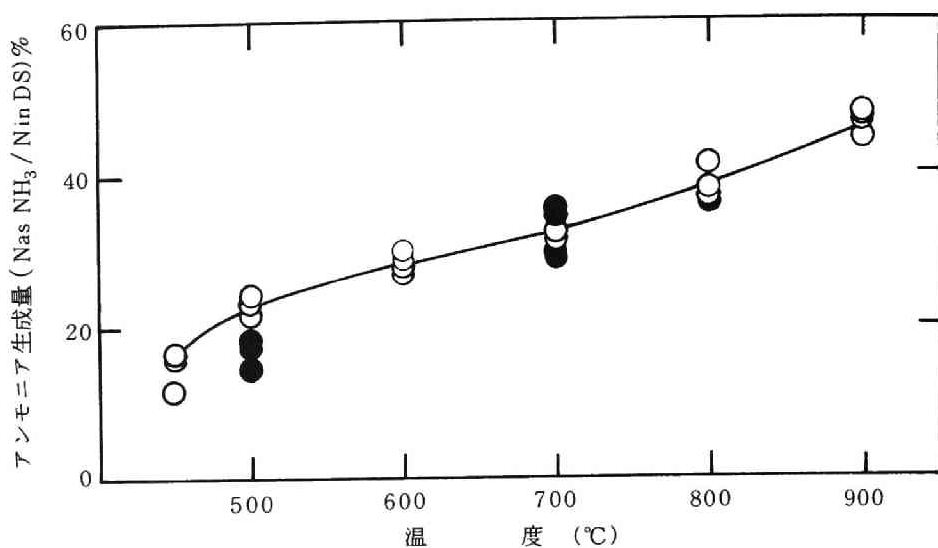


図 3.11 (a) 熱分解によるアンモニアの生成

注) ●は同一処理場のスラッジ (N=3.61%) を含水率 60% で約 10 g 熱分解した別の実験の結果

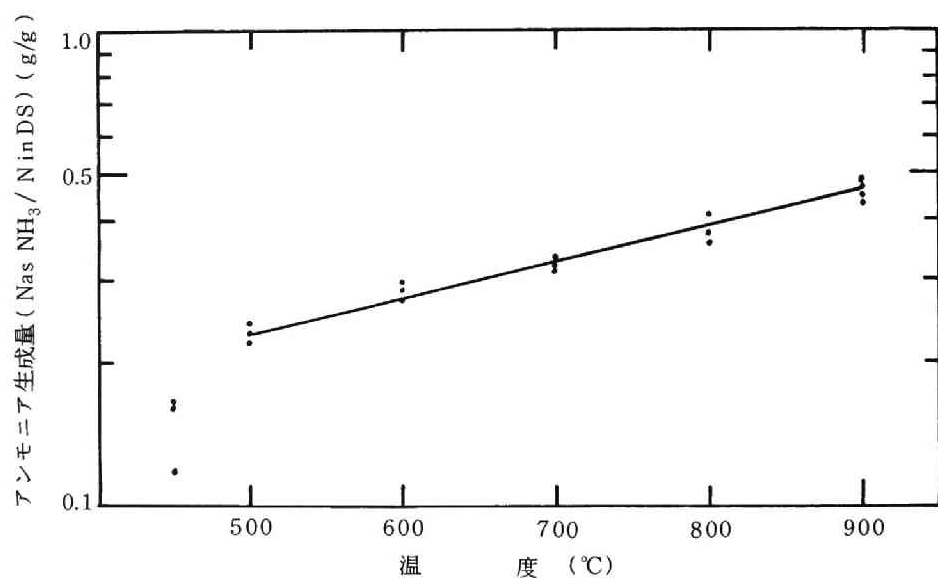


図 3.11 (b) 熱分解によるアンモニアの生成

ア生成量の依存性は 500 ~ 900°C の範囲で指数的であり、実際、図 3.11 (b) に示したように片対数紙上で直線となり、回帰式はつぎのように求めることができた。

$$w = 6.6 \times 10^{-2} \exp [1.66 \times 10^{-3} T] \quad (3.3)$$

ここに、

w : スラッジ中単位ちっ素重量当たりのアンモニア生成量 (g/g)

T : 熱分解温度 (°K) (773 ≤ T ≤ 1,173)

である。この結果から、スラッジ中のちっ素は、熱分解温度 600℃ で約 30 %, 800℃ で約 40 %, 900℃ で約 45 % がアンモニアとしてガス化されることになる。

つぎに、350～900℃ の熱分解温度で得たシアン化水素の生成量の結果を示したのが図 3.12 である。

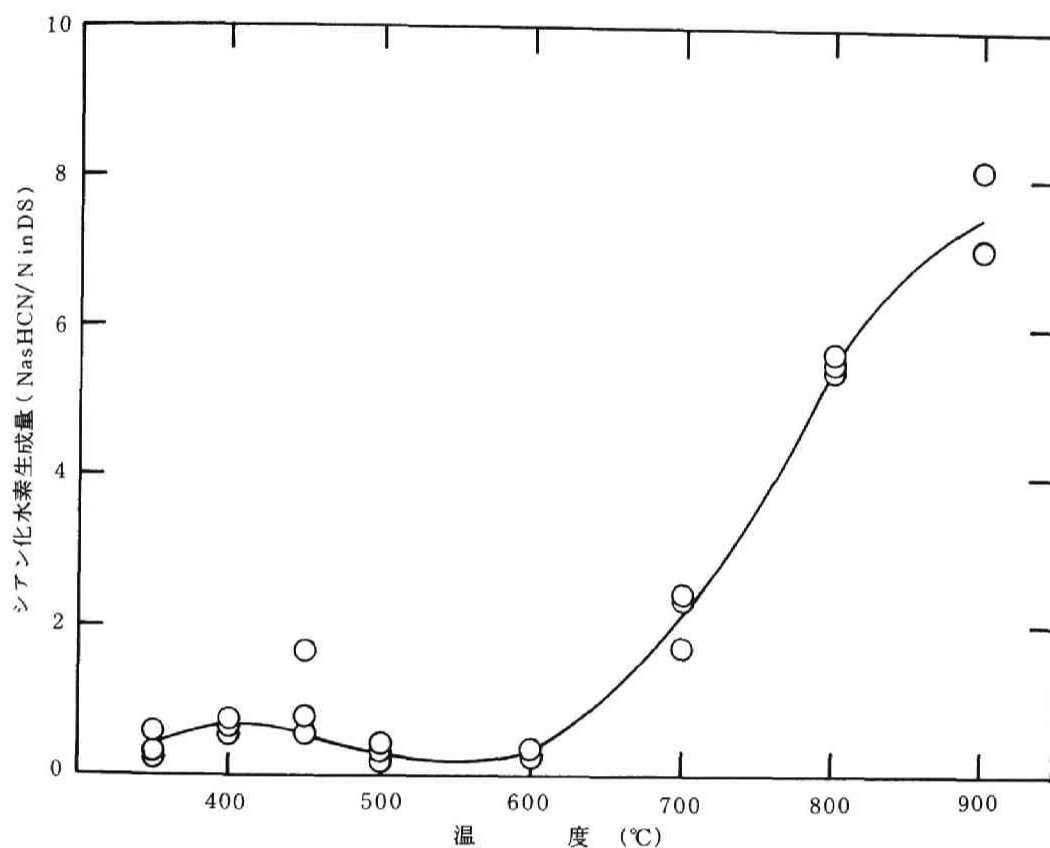


図 3.12 熱分解によるシアン化水素の生成

分析操作の複雑さから誤差が入りやすく、データはかなりのバラツキを示しているが、アンモニアの生成量に比較してシアン化水素の生成量はかなり少ないことがわかる。シアン化水素の生成は 350℃ の低温ですでに認められ、500～600℃ で最小となり、600～900℃ で温度の上昇に伴って急増している。600～900℃ での温度上昇に伴う増加は指数的ではなく、900℃ 以上で漸近していくような傾向を示している。

熱分解残渣について炭素、水素、ちっ素の分析を行ない、それらの残渣中への残留率を求めて示したのが図 3.13 である。この結果は、600～800℃ の温度範囲について示した第 1 節の結果と曲線の形、絶対値ともによく一致している。なお、とくに炭素に注目すると、800～900℃ の温度範囲で残留率が変化していないことから、スラッジ中の炭素の約 20 % が固定炭素であるといえる。ちっ素の残留

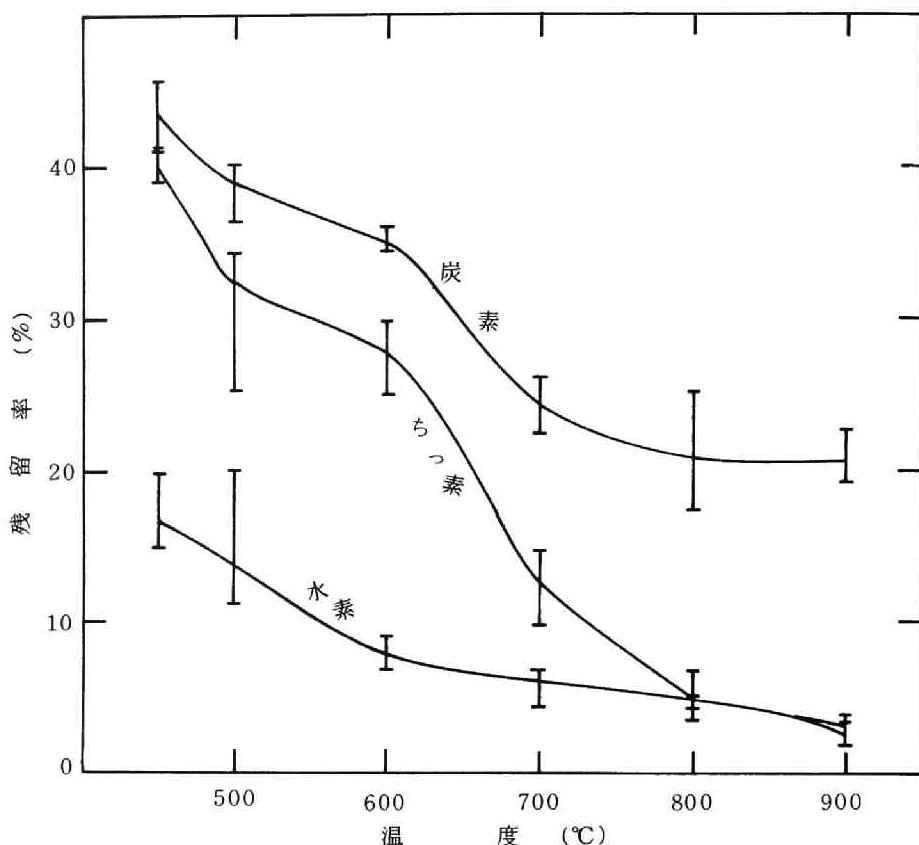


図 3.13 熱分解による炭素, 水素, ちっ素の残留

率は 450℃ で約 40 % (すなわち熱分解された量は約 60 %) , 600℃ で約 28 % (同, 約 72 %) , 800℃ で約 5 % (同, 約 95 %) , 900℃ で約 3 % (同, 約 97 %) となっており, 熱分解された量は温度によって大きく異なっている。そこで, 熱分解されたちっ素量, すなわち, 試料スラッジ中のちっ素量から残渣中に残留したちっ素量を引いた値に対してアンモニアあるいはシアン化水素となったちっ素量の割合を示したのが図 3.14 である。この値は, ガスあるいはタールとなったちっ素分中のどれだけの部分がアンモニアまたはシアン化水素となったかを示している。この図によれば, 450 ~ 600℃ では, 温度の上昇に伴ってアンモニア生成に消費されるちっ素の割合は増大しているが, 600 ~ 800℃ ではアンモニア生成に消費されるちっ素量は 37 ~ 38 % でほぼ一定している。すなわち, この温度範囲ではアンモニアの生成量は温度の上昇とともに増大しているが, その割合は一定に保たれている。800 ~ 900℃ では再び温度上昇とともにアンモニア生成に消費されるちっ素量の割合は増加している。この現象は, シアン化水素の生成が 600℃ から本格的になり, 600 ~ 800℃ の温度範囲で温度上昇に伴い急激にその生成量が増加し, しかもシアン化水素の生成に消費されるちっ素量の割合も増大することと対照的である。熱分解反応を低分子化過程ととらえると, 高い温度での急激な加熱 (本実験の条件では, 高い設定温度になるほど加熱速度も早まると考えられる) ではタール分の生成は減少し, アンモニア, アミン系の物質を考えると

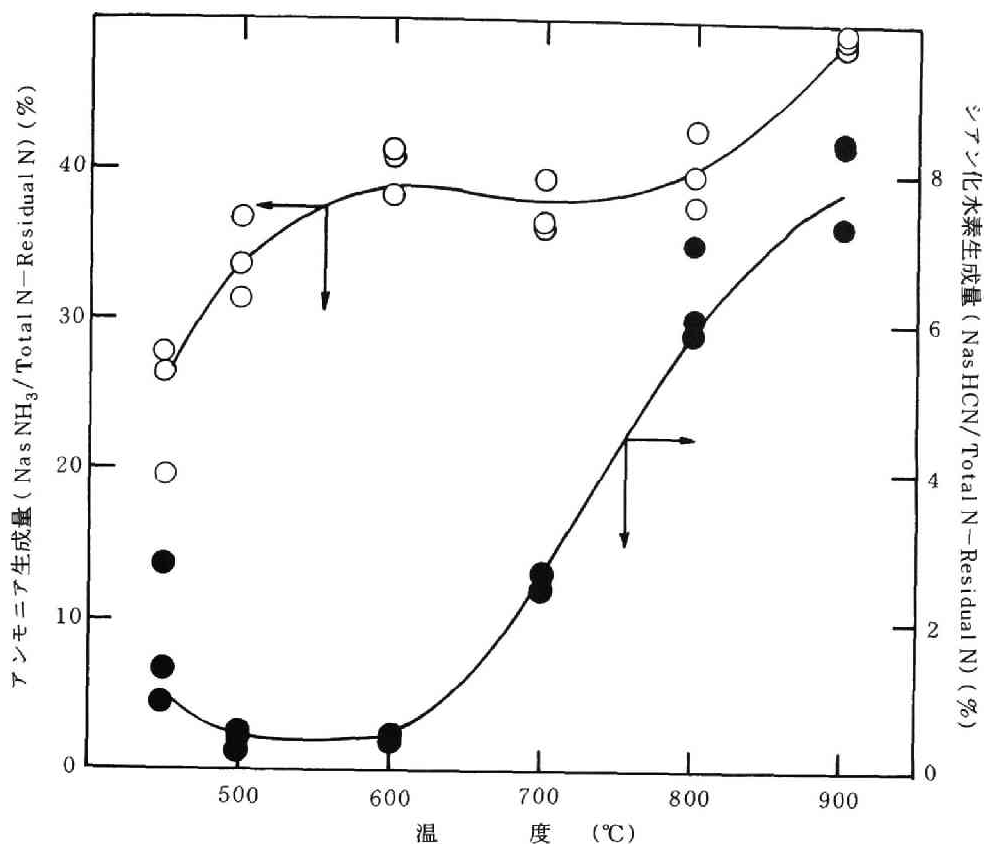


図 3.14 熱分解したちっ素量に対する割合

中間生成物質としてのアンモニアの量的割合は増大するものと考えられる。それにもかかわらず 600 ～ 800℃ の温度範囲でアンモニア生成に消費されるちっ素量がほぼ一定になるということは、この温度範囲において中間生成物質であるアンモニアが他の物質に変換されていることを示唆するものである。たとえば、守川¹⁶⁾はリン酸アンモニウム（加熱によりアンモニアを放出する）をしみ込ませたセルロースを熱分解した場合およびアンモニアとヘキサンまたはエタノールをちっ素気流中で加熱した場合にシアン化水素の生成を確認している。これらの場合、シアン化水素の生成は 600℃ から顕著となり、温度上昇とともにその生成量は増大している。したがって、いまの場合、生成したアンモニアの一部がシアン化水素に変化していることは十分に考えられる。ただし、600→800℃における残渣中のちっ素分の減少約 20 %とアンモニアとなったちっ素分の増量、約 10 %の差のすべてをこの機構だけに帰することはできない（この間にシアン化水素となったちっ素分の増量は約 5 %である）。したがって、第 4 章に述べるアンモニア自身の熱分解も影響しているものと考えられる。800℃以上の温度で再びアンモニアとして消費されるちっ素の割合が増大するのは、上記の機構の進行以上にアンモニアの生成が盛んになる結果であると考えられる。

以上述べたように、熱分解によるアンモニアとシアン化水素の生成に着目した場合、450 ～ 900℃ の

温度範囲でアンモニアの生成量は増大し、とくに 500～900℃の範囲ではアンモニアの生成量は温度上昇に対し指数関数的に増大する。600℃以上の温度ではアンモニアからシアン化水素への転化機構およびアンモニア自身の熱分解の機構が考えられ、600～800℃の範囲ではスラッジ中のちっ素分のガス化は急激に進むがアンモニアとして消費されるちっ素分の割合は増大しない。800℃以上の温度になると、アンモニアの生成は上記の機構の進行以上のものとなり、再びアンモニアとして消費されるちっ素の割合は増大する。

第3節 下水スラッジの熱分解残渣からの重金属の溶出と溶出液の性質¹⁷⁾

すでに述べてきているような熱分解を下水スラッジに適用した場合の残渣の評価を行なう一環として、熱分解残渣からの重金属の溶出と溶出液の TOD、pH を実験的に調べた。

3.1 実験装置と方法

(1) 実験装置

実験装置には大型の石英管 (41mm ϕ × 1,000mm) を反応管として装着した電気炉を使用した。実験装置のフローシートは第2節に示したものとほぼ同様である。

(2) 実験方法

実験に使用したスラッジは3か所の下水処理場から排出するスラッジで、それらの処理場には表3.4に示すようにそれぞれ特徴がある。A下水処理場は都市公共下水道終末処理場であり、合流式下水を標準活性スラッジ法で処理し、水酸化カルシウム、塩化第二鉄による薬注スラッジを真空脱水している。B下水処理場は住宅団地として開発された地域を処理区域とし、家庭下水を中心として分流式下水を受け入れて

表 3.4 処理場の概要

	A	B	C
処理人口, 人	546,500	106,335	
排水面積, ha	3,649	1,845	2,100
処理水量, m ³ /日	463,700	24,300	70,000 140,000
下水排除方式	合流式	合流式	合流式
下水処理方式	標準活性スラッジ法	ステップエアレーション法	ステップエアレーション法
スラッジ量 (m ³ /日)	1,571 (固形分 4%)	162 (固形物 3.5%)	133 (固形分 4%)
スラッジ処理方式	薬注 (Ca(OH) ₂ 26.7% FeCl ₃ 5.8%) 真空脱水	熱処理 加圧脱水	(薬注加圧脱水)
脱水ケーキ量 (t/日)		7.2	

いる。生物処理法はステップエアレーション法であり、スラッジ処理には熱処理法を使用し加圧脱水している。C下水処理場は流域下水道終末処理場であるが、家庭下水の流入は少なく、処理水量も日により大巾に変化する。ステップエアレーション法で生物処理し、スラッジは薬注加圧脱水している。ただし、本実験では、薬注の前段階でスラッジを採取し、薬注（水酸化カルシウムと塩化鉄）率を変化させたスラッジおよび熱処理脱水したスラッジを調整し試料に供した。上記に述べた3処理場のスラッジを試料とし、それぞれ、A、B、Cの略号で表わすことにした。表3.5には、含水率、強熱減量（800℃、2Hr），

表 3.5 試料スラッジの性質

処理場	試料名	含 水 率 到着ベース, %	強熱減量 %	C	H	N	高位発熱量 kcal/kg
				可 燃 分 当 たり, %			
A	A	76.20	57.16	47.74	6.85	5.56	2,650
B	B	35.23	65.75	59.80	8.47	4.21	4,130
C	C ₁	55.80 ~ 60.49	31.11	46.90	7.84	4.76	—
	C ₂	53.43 ~ 56.55	30.31	46.29	7.71	4.65	2,280
	C ₃	53.02 ~ 55.03	29.72	44.92	8.11	4.74	—
	C ₄	55.67	29.44	50.71	8.59	5.98	1,560

炭素，水素，ちっ素の含有率を示した。C₁～C₃は薬注脱水スラッジケーキであるが、薬注率が表3.6に示したようにそれぞれ異なる。これらのスラッジに含有されている重金属の濃度は先に表2.3に示した。

これらの試料スラッジ約20～25gを試料皿に入れ、450～800℃の温度で熱分解（アルゴン雰囲気）、800℃の温度で焼却（空気雰囲気）し、残渣中の重金属濃度と、環境庁告示の方法による溶出液中の重金属濃度、TOD、pHをそれぞれ測定した。

3.2 実験結果と考察

残渣中および溶出液中の重金属濃度を表3.7に示した。溶出液中の重金属は多くの場合検出限界以下となったが、一部に重金属の溶出が認められる。とくに6価クロムに着目すると、試料AおよびC₁について、800℃における焼却の場合のみに溶出が認められる。AおよびC₁はいずれも石灰薬注スラッジであり、第1章に述べた石灰－クロム系の反応によってクロムの6価への変換が起こっているものと考えられる。他のスラッジおよび熱分解の場合には6価のクロムの溶出は認められず、石灰薬注を行わないか、熱分解を行なうことがクロムの溶出防止に役立つことが分かる。マンガンおよび亜鉛が試料C₄のみで溶出が認められたのは、後述するように熱処理スラッジでは溶出液のpHが低くなることによるものと推察される。

表 3.6 C₁～C₄の条件

	薬 注 率 %	
	Ca (OH) ₂	FeCl ₃
C ₁	20	2
C ₂	20	5
C ₃	30	5
C ₄	150℃ 空気吹込熱処理	

表 3.7 溶出液中重金属濃度

(mg/ℓ)

試料	条 件		カドミウム	6 価クロム	銅	マンガン	鉛	垂 鉛
		温度 (°C)						
A	D		ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P	450	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		500	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		600	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		700	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		800	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	I	800	ND	1.6	ND	ND	ND	ND
B	D		ND	ND	ND	0.1	ND	0.07
	P	500	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		800	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	I	800	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C ₁	D		ND	ND	5.9	ND	ND	ND
	P	500	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		800	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	I	800	ND	0.6	ND	ND	ND	ND
C ₂	D		ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P	500	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		800	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	I	800	ND	ND	ND	0.1	ND	ND
C ₃	D		ND	ND	7.6	ND	ND	ND
	P	500	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		800	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	I	800	ND	1.3	ND	ND	ND	ND
C ₄	D		ND	0.04	0.5	1.4	ND	1.4
	P	500	ND	ND	ND	3.0	ND	0.5
		800	ND	ND	ND	5.5	ND	0.4
	I	800	ND	ND	ND	0.5	ND	0.08

注) 条件 D:乾燥, P:熱分解, I:焼却

つぎに、溶出液の TOD と pH を示したのが図 3.15 (a) (b) である。溶出液の TOD 値が高いのは、第 5 章で述べるように、残渣に有機物が残留するためではなく、スラッジ中のいおう分が熱分解によっては SO_4^{2-} までには酸化されずに $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の形で残留するためであると考えられる。pH は、石灰薬注スラッジの場合は熱分解温度が高くなるにしたがって高くなる傾向が認められる。これは低温ほど炭酸カルシウムが安定であり、高温では酸化カルシウムが安定であることによるものであろう。焼却灰の方が熱分解残渣よりも pH が低くなるのは、焼却による二酸化炭素が炭酸カルシウムを生じやすいことに関係するものと推察される。熱処理スラッジの場合は石灰薬注スラッジにくらべカルシウム含有量が少ないため、一般に溶出液の pH は低い値となっている。

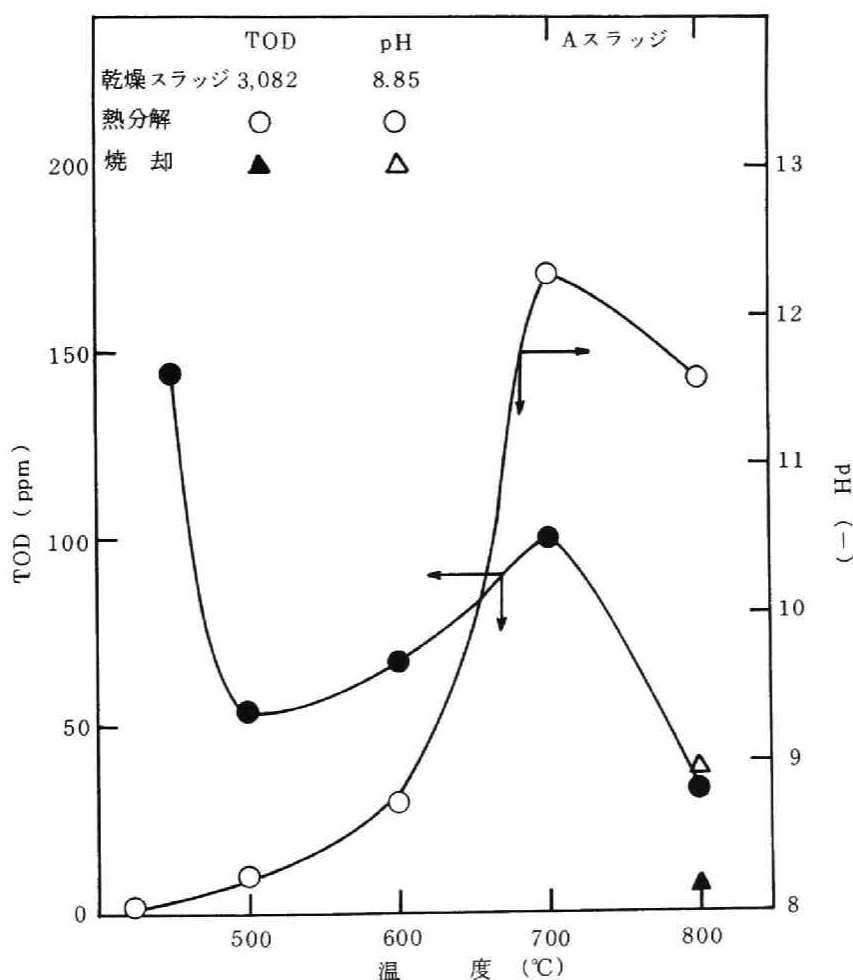


図 3.15 (a) 溶出液の TOD と pH

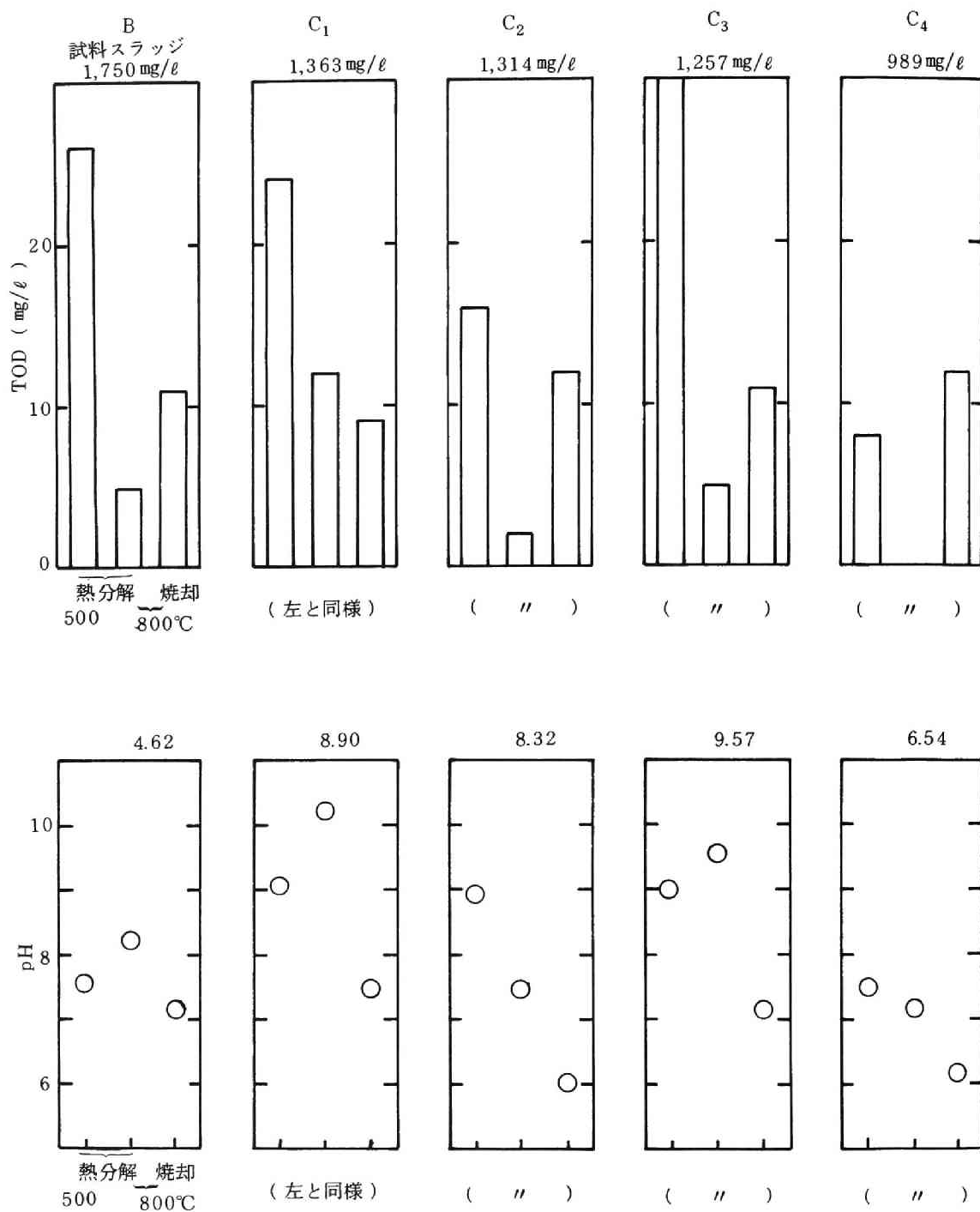


図 3.15 (b) 溶出液の TOD と pH

参 考 文 献

- 1) D. B. Anthony, J. B. Howard; "Coal Devolatilization and Hydrogesification", A. I. Ch. E. Journal 22, No. 4, 625 (1976)
- 2) 池田米一, 木村英雄, 坂西良親; "最近におけるガス化技術" 化学工学, 38, No. 10, 697 (1974)
- 3) 武田信生, 鳥巢正浩; "熱分解プロセス", 「資源再生利用システムの評価研究」137, 日本産業技術振興協会 (1977)
- 4) D. A. Hoffman; "Batch Retort Pyrolysis of Solid Municipal Wastes", Env. Sci. & Tech., 2, No. 11 (1968)
- 5) R. S. Burton, R. C. Bailie; "Fluid Bed Pyrolysis of Solid Waste Materials", Combustion, 13 (Feb., 1974)
- 6) E. R. Kaiser, S. B. Friedman; "The Pyrolysis of Refuse Components", Combustion, 31 (May, 1968)
- 7) W. Noack; "Die Schlammbehand in Städtischen Kräranlagen unter besonderer Berücksichtigung der Shlamnvergasung" 邦訳 — 武藤楊夫, 名取 真; "都市下水処理施設における汚泥のガス化による処理研究(上)(下)", 水処理技術, 8, No. 10, 31, No. 11, 37 (1967)
- 8) 平岡正勝, 高内政彦, 武田信生; "下水汚泥の熱分解反応に関する研究(第1報)", 下水道協会誌, 10, No. 109, 25 (1973)
- 9) 平岡正勝, 高内政彦, 武田信生; "下水汚泥の熱分解反応に関する研究(第2報)", 下水道協会誌, 10, No. 110, 30 (1973)
- 10) 平岡正勝, 高内政彦, 武田信生; "下水汚泥の熱分解反応について", 環境技術, 2, No. 11, 60 (1973)
- 11) J. L. Cox, E. J. Hoffman, R. W. Hoffman, W. G. Willson, J. A. Roberts, D. L. Stinson; "Gasification of Organic Waste" (EPA 資料)
- 12) 日本碍子(株); 技術資料 (私信)
- 13) 平岡正勝, 武田信生, 浜田健水, 江川由修; "有害物質を含む汚泥の熱分解・焼却時の挙動について", 第25回廃棄物処理対策全国協議会大会講演概要集, 22 (1974)
- 14) 平岡正勝, 武田信生, 片柳健一, 中村 一, 河井 正, 後藤稚史; "汚泥の熱分解段階における窒素成分の挙動について", 第26回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演概要集, 27 (1975)
- 15) 興水敏子, 高松和幸, 関口祐太郎, 才木義夫, 福井昭二, 菅野三郎; "イオン電極法の実用化に関する研究", 安全工学, 12, No. 3, (1974)
- 16) 守川時生; "燃焼, 熱分解によるシアン化水素の生成", Bull. of Japanese Association of Fire Science & Engineering (日本火災学会論文集), 22, No. 1, 2, 1 (1972)
- 17) 平岡研究室; 「汚泥の処理処分対策研究(昭和51年度報告書)」 (1977)

第4章 下水スラッジの熱分解－焼却法（二段燃焼法）^{1,2,3)}

第1節 二段燃焼法の考え方

わが国においては、有機性スラッジの処理法として、焼却処理法が主流を占めるにいたってきた。そして、下水道事業の展開にしたがい、新しい焼却炉がつぎつぎと建設されるようになってきている。

第1章においてみたように、焼却処理法によれば、腐敗性の有機物質を安定な無機物質に変換することができ、体積、重量の減少がはかれるなど、その利点が多い。しかしながら、焼却処理法は、通常700～1,000℃の高温酸化雰囲気で操作されるために、二次公害の観点からいくつかの欠点も指摘される。環境からの要請が厳しくなるにつれ、それらの欠点の克服は重要な課題となりつつある。

スラッジ焼却炉において問題となるのは、排ガス中の有害ガス成分、重金属および粉じん、さらに、焼却灰に含まれる重金属である。従来最も多用されている多段炉を例にとると、多段炉からの排ガスはスラッジの乾燥ゾーンをくぐりぬけてくるために、温度は低く、未燃の炭化水素やアンモニア、シアン化水素などが含まれてくる。また、未燃ガスの発生を抑えたとしても、いおう酸化物、塩化水素、ちっ素酸化物の生成とその処理が大きな問題である。焼却炉内では乾燥と固体燃焼が行なわれるために空気比が高く、排ガス処理設備の規模は大きくなり、その建設・運転コストは高くなる。高温操作による重金属の揮散の問題は第2章において述べたとおりである。焼却灰中の重金属は一般に酸化物となっており安定であるが、クロムの場合にはとくに石灰との共存のもとで6価のクロムとなり水中で溶出を起こす。6価クロム生成の抑制には、石灰を脱水助剤として用いない方法によるか、本章で述べる熱分解・還元雰囲気での処理が有効である。

焼却炉内では、スラッジの乾燥、有機物の熱分解、炎燃焼とチャー燃焼の一連の過程が同時並行的に起こっている。燃焼温度の下限は排ガス中に悪臭物質を残さない温度に、上限は灰が熔融しない温度によって制約されており、おおむね700～1,000℃の条件である。重金属の揮散を抑えるには、できるだけ低温での処理が好ましい。また、排ガス量を減少させるためには、酸素－スラッジの不均一気固相反応よりも、空気比を小さくできる酸素－可燃ガスの均一相反応を行なうことが好ましい。スラッジは都市ごみ等と比較して固定炭素（チャー）といわれる熱分解しにくい炭素の量は少なく、第3章において述べたように、熱分解過程のみでも有機物の分解は十分に行ない得る。

そこで、筆者らは第1段階でスラッジの有機物を熱分解して可燃ガス化（熱分解段階）し、この可燃ガスを第2段階で気相反応によって焼却（焼却段階）する「二段燃焼法」を提案し、その有効性を実証しようと試みた。

第2節 実プラントによる実験^{1,2,3)}

2.1 実験プラントと実験方法

実験に使用したプラントは、第2章第1節に述べたものと同じ2段式スラッジ焼却炉であるが、ここではとくに熱分解炉として使用するために空気のリークを少なくするような改造を行なっている。さらに、第2章の場合と異なるのは、ばいじん捕集の実験を同時に行なうために排ガスの一部をベンチュリースクラパーに導いていることである。炉まわりのフローシートを図4.1に示す。スラッジは炉頂から供給され、多段炉内で熱分解される。熱分解され生成した可燃ガスは二次燃焼室において焼却する。熱分解実験の際に多段炉内での燃焼反応の進行を抑制するために、熱風炉への送入空気量は最小限にとどめた。熱分解ガスは二次燃焼室において燃焼したのち冷却用空気と混合されて誘引通風機により煙突へ排出される。先に述べたように誘引通風機の直後から排ガスの一部を分岐し、ベンチュリースクラパーへ導いた。

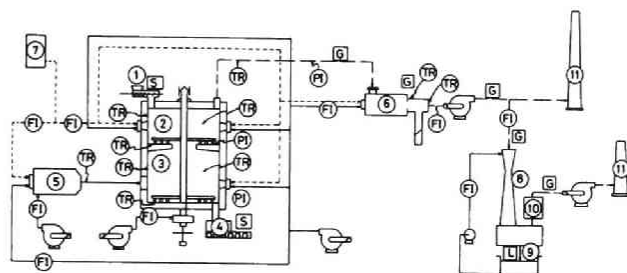


図 4.1 実験プラント

- | | |
|---------------|--------------|
| ① スラッジフィーダー | ⑩ ミストセパレーター |
| ② 上 段 | ⑪ 煙 突 |
| ③ 下 段 | FI: 流量計 |
| ④ 灰コンテナ | PI: 圧力計 |
| ⑤ 熱風炉 | TR: 温度記録計 |
| ⑥ 二次燃焼室 | S: 固体サンプリング点 |
| ⑦ 助燃油 | L: 液体サンプリング点 |
| ⑧ ベンチュリースクラパー | G: ガスサンプリング点 |
| ⑨ 循環水槽 | |

多段炉下段の温度は 450℃ (Run 1), 500℃ (Run 2), 600℃ (Run 3), 800℃ (Run 4) とし、

二次燃焼室の温度は 700～820℃ とした。Run 4 の 800℃ での実験は、熱風炉への空気の供給を十分に行ない、多段炉内でスラッジが燃焼するようにして、通常の焼却条件とした。

試料スラッジはD下水処理場の初沈/余剰混合生スラッジの石灰薬注脱水ケーキで、その性状は表4.1に示したとおりである。熱分解あるいは焼却過程における重金属の挙動を調べるために、上記スラッジに適宜、重金属の塩類(塩化物、ただし鉛については硝酸鉛)を水溶液にして添加した。また、この多段炉

表 4.1 試料スラッジの分析結果

Run	かさ密度 (kg/m ³)	含水率 (%)	乾物当たり (%)					乾物発熱量 (kcal/kg)		乾物当たり濃度 (mg/kg)						
			灰分	強熱減量	C	H	S	高位	低位	CN	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
1	700	40.7	67.0	33.0	15.1	2.2	1.1	1,410	1,290	0.06	169	412	898	384	1,554	53
2 ~ 3	760	37.8	68.5	31.5	14.2	2.0	1.1	1,370	1,260	0.10	155	369	917	340	1,552	59
4	1,000	76.7									347	320	933	292	1,762	50

で低温域での熱分解を行なうには、含水率を下げておく必要があったので、表中に示したように約 40 % の含水率になるまで予乾燥を行ない投入試料スラッジとした。ただし、800℃における焼却実験 (Run 4) では、原スラッジに重金属を添加したものをそのまま使用した。表によれば、予乾燥によって炭素および水素が若干減少し、発熱量が低下している。

試料スラッジの供給速度は、Run 1～3の実験では100 kg-湿スラッジ/Hr、Run 4の実験では240 kg-湿スラッジ/Hrとした。これらの供給速度で乾重量基準とするといずれも約60 kg-乾スラッジ/Hrとなる。

排ガスの一部、すなわち約100Nm³/Hrをベンチュリースクラパーに導き、7～15ℓ/分の水流量でガス洗浄を行なった。スクラパー入口の排ガス温度は約200℃であった。スクラパーの高さは1,900mm、ベンチュリー内径は80mmで、ベンチュリー部のガスの線流速は約100m/sである。スクラパーのミストはミストセパレータで除去し、水槽へ循環した。

熱分解あるいは焼却における重金属や有害ガスの挙動を明らかにするために、つぎのような分析ならびに測定を行なった。すなわち、供給スラッジおよび残渣について、熱的、物理的性状とともにシアン、重金属の濃度を測定した。排ガスに関しては、酸素、炭酸ガスの分析と未燃炭化水素、アンモニア、シアン化水素、いおう酸化物、塩化水素、ばいじん濃度、ばいじん中の重金属濃度の分析を行なった。スクラパー排水についてはpH、SS、COD、BOD、重金属濃度を測定した。このほか、温度、ガス流量等の運転に必要なデータは図4.1に示した各点において測定した。

2.2 実験結果と考察

(1) 残渣の性状

試料スラッジに上記の方法で熱分解-焼却 (Run 1～3) あるいは焼却 (Run 4) 処理を施した結果得た熱分解残渣あるいは焼却灰の分析結果が表4.2である。

表4.2 残渣の分析結果

Run	下段温度 (℃)	かさ密度 (kg/m³)	乾物当たり (%)				乾物当たり濃度 (mg/kg)					
			灰 分	強熱減量	C	S	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
1	450	510	87.0	13.0	5.8	1.7	184	399	1,100	474	1,943	59
2	500	520	87.8	12.2	4.0	1.6	139	296	1,146	404	1,973	68
3	600	560	93.9	6.1	1.8	1.4	159	267	974	425	1,554	70
4	800	470	98.1	1.9	0.9	1.3	131	264	1,056	399	1,710	62

Run 1～3の熱分解条件で得た残渣は黒褐色で残留炭素が存在することが観察の結果からも分かった。これに対してRun 4で得た焼却灰は黄褐色であった。熱分解残渣および灰のかさ密度をみると、Run 1～3では投入スラッジの68～74%に減少し、Run 4では47%に減少している。そして、いずれも到着ベースのスラッジと比較すると約50%となっている。すなわち、残渣のかさ密度は、熱分解であるか

焼却であるかを問わず脱水ケーキの約50%となることになる。

熱分解残渣あるいは焼却灰中の強熱減量、残留炭素、残留いおうは下段温度の上昇にしたがって減少している。低温域で強熱減量が大きいことには、酸素の拡散なしには低温では分解し切れない高分子有機物質の存在も考えられるが、強熱減量測定時における無機物質の分解による影響も考えられる。たとえば、450℃程度の温度では炭酸カルシウムは安定的に存在し得るが、これを含む残渣について800℃の温度条件で強熱減量を測定すれば炭酸カルシウムは炭酸ガスを放出して酸化カルシウムとして安定化し、重量の減少分だけが強熱減量として計上されることになる。したがって、強熱減量値そのものを有機物量と考えるわけにはいかない。

残渣の性状のうち重金属に関しては別項において論じる。

(2) 炭化水素

多段炉中では、スラッジ中の有機物が熱分解をおこし、種々の炭化水素を生成する。二次燃焼室入口におけるメタン、エタン、プロパン、エチレンおよびプロピレンの濃度測定結果を図4.2(a)である。なお、この測定の際、アセチレンおよびC₄以上の炭化水素は検出されていない。図によると、エチレン、メタン、プロピレン、エタン、プロパンの順に濃度は低くなっており、メタンを除外すれば450～600℃の間で温度が上昇するにしたがってそれらの濃度は下がっている。また、800℃の焼却(Run 4)においてはエチレン以外の炭化水素は検出されなかった。濃度測定の結果とガス流量からこれらのガスの生成量を求めた結果が図4.2(b)である。このように換算しても全体の傾向は図4.2(a)とあまり変わりなく、わずかにプロピレンの生成量が温度に対しあまり変化しない程度である。ペンチスケールで

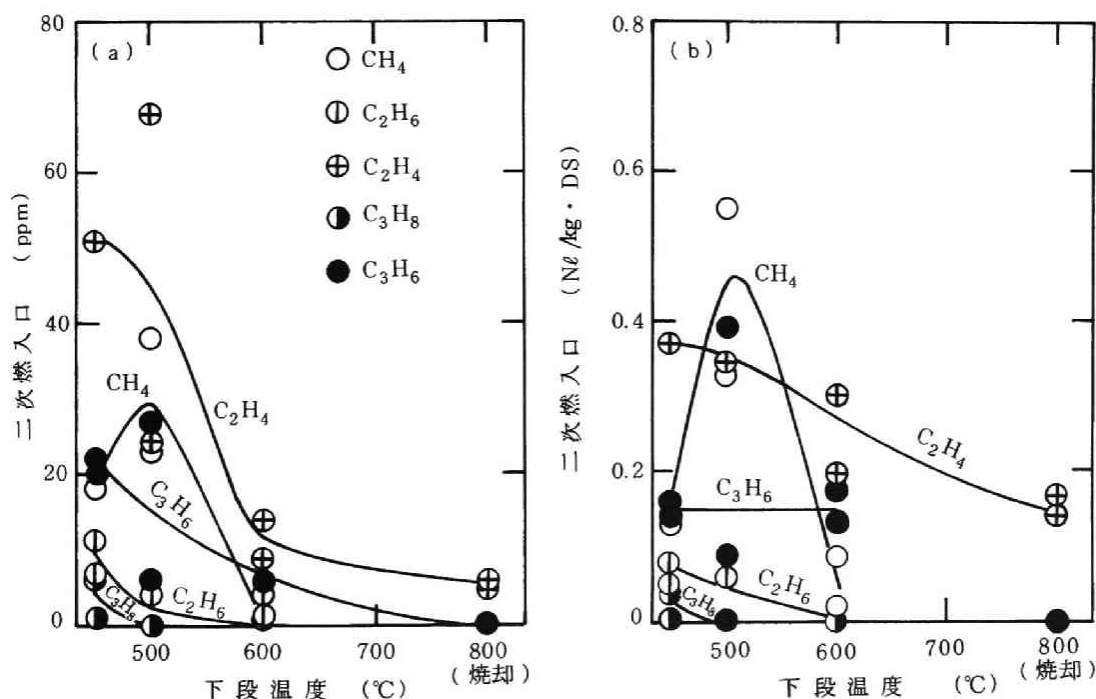


図4.2 炭化水素の分析結果

のスラッジの熱分解による生成ガスの量(第3章)を示すと表4.3のようになる。¹⁾ この値と比較すると、実プラントにおける実験では、これらの

表 4.3 熱分解生成ガスの量

(Nℓ/kg・DS)

温度(℃) ガス	400	500	600	700
メ タ ン	6.94	14.32	28.60	31.59
エ チ レ ン	1.28	8.04	21.92	24.34
エ タ ン	1.45	3.77	4.91	4.48

トにおいては、生成したガスの一部がす

でに燃焼してしまっているためと考えられる。ベンチスケールの実験は完全不活性雰囲気(ちっ素気流中)であるのに対して実プラントでは熱風炉から供給される酸素が存在するからである。メタンだけが450～500℃の中で生成量の増加の傾向を示すのは、この間の生成量の増加が非常に大きいためであろう。なお、これらの炭化水素系ガスは二次燃焼室出口では検出されず、完全に焼却・分解されていることが確認されている。

下段温度450, 500℃(Run 1, 2)の熱分解における下段雰囲気中の酸素濃度は800℃(Run 4)の焼却時における7%に比べ7～11.5%であり、巨視的には酸素分圧は高かったが、炉内通風ガス量(熱風炉出口ガス量)が焼却時の16～26%と少なかったために、スラッジ表面近傍では不活性あるいは還元雰囲気となっていたものと考えられる。この推察は、スラッジ攪拌翼がスラッジと接触した直後、スラッジはオキ燃のように赤くなり(酸素の供給による燃焼)、直ちに元の赤黒い状態(酸素不足の状態)になったとの目視観察の結果からも妥当であろうと考えられる。800℃における焼却においても8～10 Nℓ/Hrの炭化水素生成量があったが、これは炉が2段炉で上段温度が450～500℃であることから、このゾーンでの熱分解—炭化水素の生成が効いているものと考えられる。

(3) いおう酸化物

二次燃焼室入口および出口におけるいおう酸化物濃度を図4.3(a)に、スラッジ乾重量当たりの生成量に換算した値を図4.3(b)に示した。この図によると、450～800℃の下段温度範囲で二次燃焼室入口すなわち多段炉出口におけるいおう酸化物の生成量は温度の上昇に伴って増加している。これに対して、二次燃焼室出口における二酸化いおうの量は下段温度450～600℃の範囲内でほぼ一定となり、下段温度の影響を受けていない。多段炉出口における温度はRun 1～3(下段温度450～600℃)を通じて約250～280℃であり、二次燃焼室出口の温度は700～820℃である。すなわち、下段温度以外の温度条件はRun 1～3でほぼ同じと考えてよいから、いおう酸化物生成量の差は、下段温度の影響によるものと考えられる。下段温度の上昇に伴って二次燃焼室入口のいおう酸化物量が增加するのは、温度上昇による有機物の分解の活発化によるいおう分の放出と、第2章において述べたカルシウムとの反応における硫酸カルシウムの不安定化によるものと考えられる。いおう酸化物の量が二次燃焼室入口にくらべ出口の方が多いことから、多段炉出口(二次燃焼室入口)のところではスラッジから遊離したいおう分のすべてがいおう酸化物となっているのではなく、二次燃焼室での高温酸化反応によっていおう分が酸化されいおう酸化物

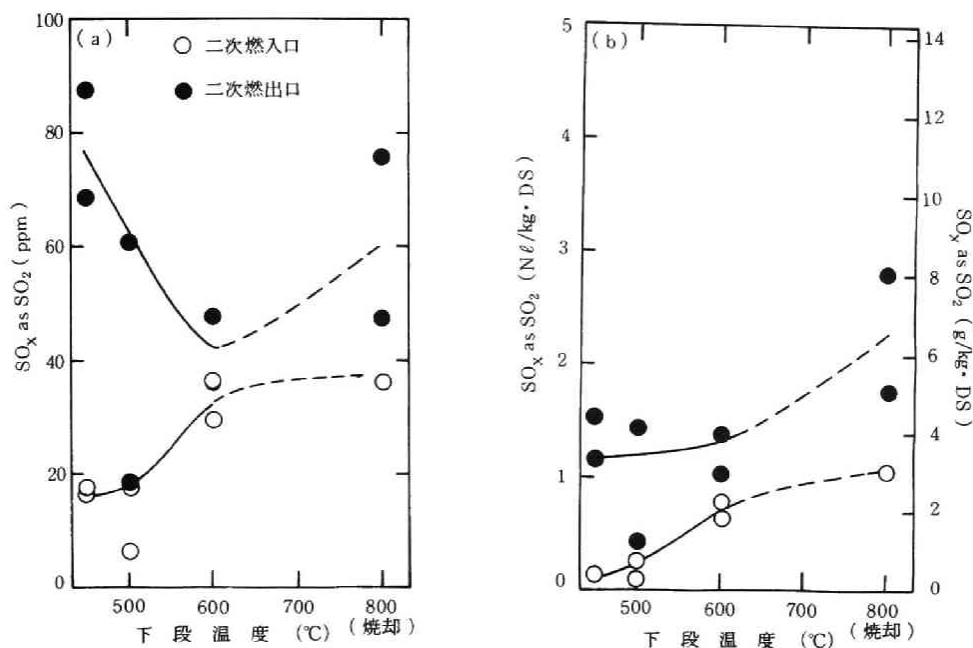


図 4.3 いおう酸化物の分析結果

となっているものと考えることができる。800℃の焼却 (Run 4) においては、多段炉中の酸素は十分ではあるが、排ガスが通過するスラッジ層のところで乾燥・熱分解が行なわれているためなお未反応のいおう分が二次燃焼室入口の段階でも存在するものと考えられる。以上のことから、スラッジ中のいおう分は、熱分解段階で遊離し、さらに高温下で酸素と結合しいおう酸化物となるものと考えられる。

スラッジ中のいおう分がいおう酸化物に転化した割合は、下段温度 450～600℃のとき約 40% であり、800℃における焼却では 40～65% であった。残りのいおう分は灰中に一部が残留し、一部がダストに含まれたこととなる。

スクラパー入口でのいおう酸化物濃度は Run 1～4 を通じて 20 ppm 程度であり、スクラパー出口では検出されなかった。

(4) ちっ素化合物

スラッジ中のちっ素は熱分解、焼却の操作によって低分子化され、アンモニア、シアン化水素、ちっ素酸化物、あるいはちっ素分子となって排出される。熱分解の進行過程ではアミン類等の中間的な分解物が生成すると考えられるが、これらを把握することは分析技術上困難である。そこで、ここでは代表的なちっ素化合物として、アンモニア、シアン化水素、ちっ素酸化物を分析しその挙動を考察した。

二次燃焼室入口および出口におけるアンモニア、シアン化水素、ちっ素酸化物の濃度を示したのが図 4.4～4.6 (a) である。そして、排ガス流量からそれを生成量に換算したものが図 4.4～4.6 (b) である。

二次燃焼室入口におけるアンモニア濃度は下段温度の上昇にしたがって減少しているが、生成量に換算

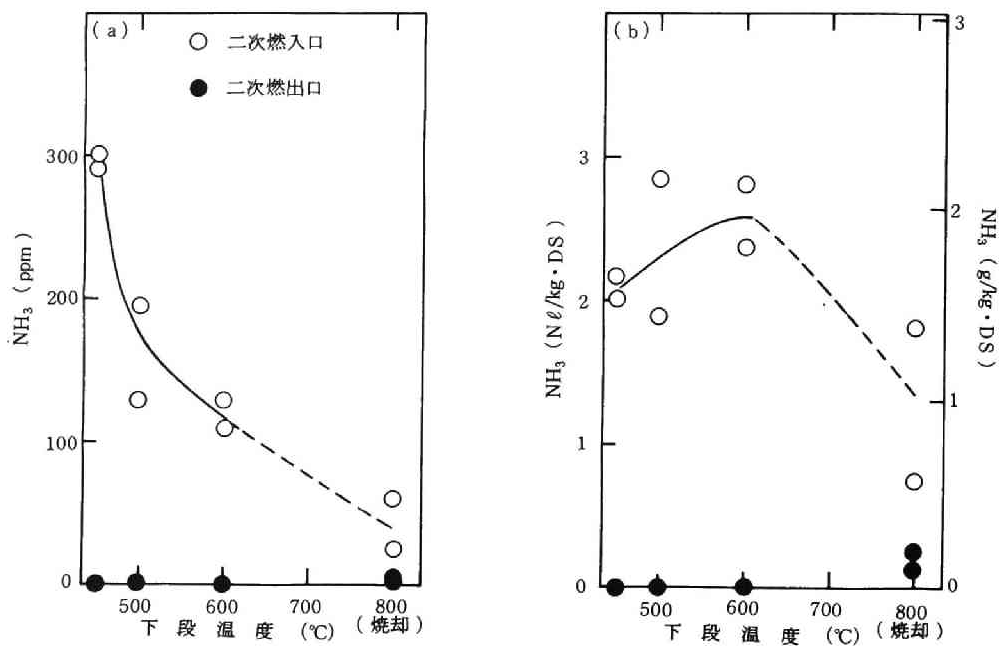


図 4.4 アンモニアの分析結果

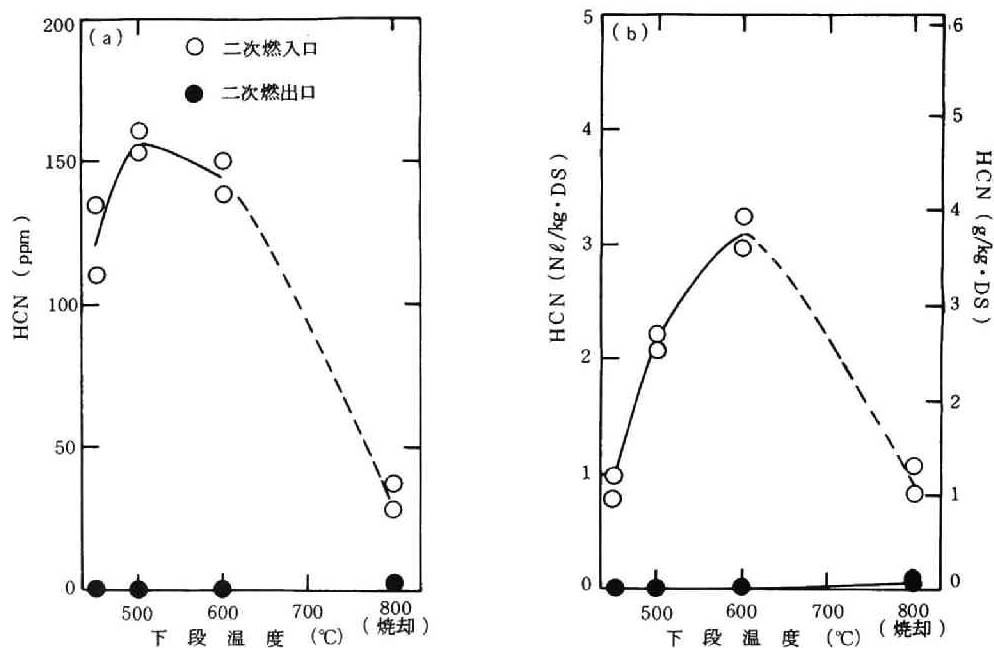


図 4.5 シアン化水素の分析結果

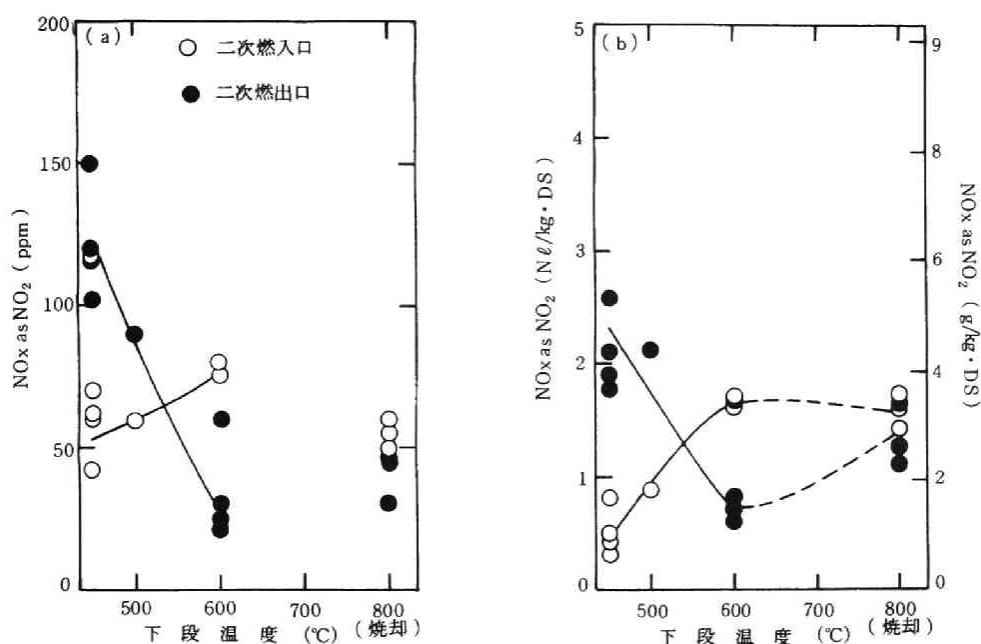


図 4.6 ちっ素酸化物の分析結果

すると下段温度 450 ~ 600°C の範囲で温度の上昇とともに増大している。第 3 章において、完全な不活性雰囲気における熱分解では、熱分解温度の上昇に伴って一様にアンモニア生成量が増大することを示したが、ここでの結果はそれと同一の傾向を示している。また、シアン化水素についても同様であり、濃度の結果 (図 4.5 (a)) では下段温度 500°C 程度でピークがある曲線となっているが、生成量 (図 4.5 (b)) でみると下段温度の上昇に伴い一様な増加傾向を示している。二次燃焼室入口 (多段炉出口) におけるアンモニアやシアン化水素の生成量を第 3 章に述べた熱分解の場合の結果と比較すると、単位スラッジ量当たりの生成量が異なることがわかる。これは、ベンチスケールの場合がアルゴン雰囲気での純粹の熱分解であり、温度もスラッジ層全体ではほぼ均一であるのに対して、実プラントにおいては、排ガスが勾配をもった温度分布層を通過すること、また、生成炭化水素の一部燃焼による雰囲気の変化の影響を受けるためであると考えられる。この点の考察についてはさらに後述する。さて、図 4.4 および図 4.5 によれば二次燃焼室においてアンモニア、シアン化水素はほぼ完全に消失する。

炭素、水素、ちっ素の混合系を十分に高い温度 (1,000 ~ 1,200 °K) に保つと、炭化水素とともにアンモニア、シアン化水素、 C_2N_2 、CN ラジカルなどが生成することが知られている。1 気圧下で 4,000 °K を超える高温では CN ラジカル濃度が高い値を示すといわれている⁴⁾が、通常の熱分解温度ではアンモニアとシアン化水素に注目しておけばよいと考えられる。シアン化水素は燃焼時に高い燃焼熱を放出して水、炭酸ガス、ちっ素を放出する。

つぎに、ちっ素酸化物についてみていく。

ちっ素酸化物 NO_x のうち、高温の燃焼反応によって生成するのは一酸化ちっ素であり、燃焼排ガスの冷却に伴って一酸化ちっ素は酸化されて二酸化ちっ素となる。いま、一酸化ちっ素と二酸化ちっ素の平衡関係をみるために、



なる反応について平衡計算を試みた結果が図 4.7 である。この図にみるように、1,000～1,300℃といった燃焼火炎温度の高温では、一酸化ちっ素濃度に対して二酸化ちっ素の平衡濃度はほとんど無視小である。

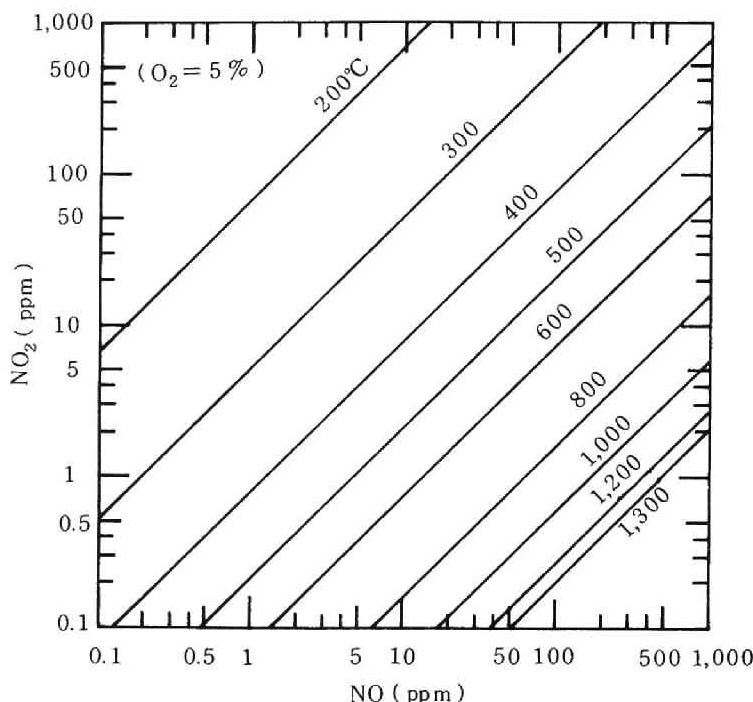


図 4.7 $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$ の平衡

たとえば、1200℃で一酸化ちっ素 1,000 ppm に対して二酸化ちっ素は約 2 ppm である。温度が低下すると、二酸化ちっ素の一酸化ちっ素に対する平衡濃度は高くなり、300℃では二酸化ちっ素濃度の方が高くなる。ただし、低温域における一酸化ちっ素の酸化反応速度は一酸化ちっ素濃度が小さくなるにしたがって非常に緩慢になり、オゾンや高活性触媒を使用しない限り希薄な一酸化ちっ素を高い酸化率で迅速に酸化することは困難であるといわれている⁵⁾。以上のことから、スラッジ等の燃焼反応で問題とするちっ素酸化物の大部分は一酸化ちっ素であると考えて差し支えない。

燃焼によるちっ素酸化物の生成には2つの経路がある。すなわち、高温における空気中のちっ素と酸素の反応によるいわゆる Thermal-NO_xと燃料中のちっ素と酸素の反応によって生成するいわゆる Fuel-NO_xである。燃料中のちっ素分が熱分解によって N₂ を生成し、これが酸化されてちっ素酸化物を生成する場合には、機構的にはこれを Thermal-NO_xと同じようにして扱うことができる。これに対して、

燃料の熱分解によって生じる CN, NH, NH₂等からは N₂ からよりもちっ素酸化物を生成しやすい。⁶⁾

Thermal-NO_xの生成に関する研究は詳しくなされており、多くの速度式の提案がみられる。⁷⁾ Thermal-NO_xの生成機構の最も一般的なものは Zeldovich モデルで説明されている。Zeldovich は燃焼反応が平衡に達したのち、一酸化ちっ素はつぎの (4.2) ~ (4.4) で示される素反応によって構成されるとしている。⁸⁾



M ; 第3物質



N₂ の直接解離,



は起こりにくく、O₂ の解離,



の方が起こりやすいといわれている。⁸⁾

(4.2) ~ (4.4) の素反応において、N, O に関して定常状態を仮定して、つぎの生成速度式が得られている。

$$\frac{d(NO)}{dt} = 3.0 \times 10^{14} \exp [-129,000 / RT] (N_2)(O_2)^{1/2} \quad (4.7)$$

ここに、(NO), (N₂), (O₂) はそれぞれ NO, N₂, O₂ の濃度 (g・mol/cm³)、t は時間 (sec)、T は絶対温度 (°K)、R は気体定数 (cal/g・mol・°K) である。⁶⁾ この計算法は燃料過剰の混合気に対しては計算結果と実測値が一致しないという報告があり、このような場合には次式も重要な反応であると指摘されている。



そして、(4.2) ~ (4.4) および (4.8) を合わせて拡大 Zeldovich 機構と呼ばれている。

いま、平衡論の立場から Thermal-NO_x をみていくために、



の式によって平衡計算を行なった結果が図 4.8 である。ここでは、ちっ素濃度を 80 % とし、酸素濃度に対する一酸化ちっ素の平衡濃度を求めた。本図で酸素濃度 20 % のところが空気の組成である。空気の組成では、一酸化ちっ素の平衡濃度は 1,300°C で約 2,000 ppm, 800°C で約 80 ppm, 600°C で約 8 ppm というようになり、温度の低下とともに平衡濃度は急激に下がることがわかる。燃焼排ガス組成として酸素濃度を 5 % と設定すると (ちっ素の 80 % 以外は不活性であると仮定して)、1,300°C で約 1,000 ppm, 800°C で約 40 ppm, 600°C で約 4 ppm となることがわかる。

Thermal-NO_x の生成濃度とその速度は温度による影響を強く受け、バーナー火炎部のような高温部で支配的であり、また、その温度での滞留時間が長いほど増加する。

一方、燃料に起因する Fuel-NO_x は先に少し触れたように燃料の熱分解によって生成するちっ素化

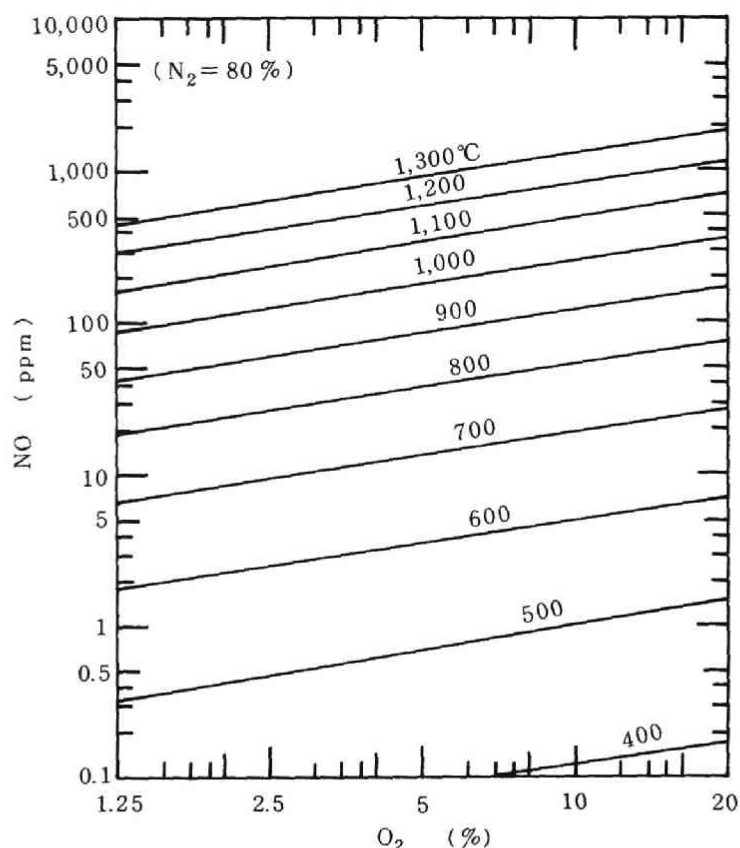


図 4.8 $N_2 + O_2 = 2NO$ の平衡

化合物と酸素の反応であり、この反応は N_2 の酸化反応よりも容易であり、比較的低温においても生成することが知られている。すなわち、一般的には、燃料中のちっ素分が多くなるとちっ素酸化物の生成量は増大する。たとえば、山田ら⁹⁾はボイラ燃料（灯油）にピリジンを添加し、ちっ素酸化物の生成量が増加することを確認している。この場合、燃料中のちっ素分が多いほど一酸化ちっ素濃度は高くなっているが、その転化率は小さくなっていくことが指摘されている。瀬間ら¹⁰⁾は、C 重油中にキノリンを添加し、排ガス中のちっ素酸化物濃度が重油中のちっ素分に対し比例的に増加することを確認し、その増加率は排ガス中の酸素濃度に支配されることを示している。寺田¹¹⁾は、Thermal- NO_x が燃料の酸化反応完了後にほとんどの NO_x が生成すると考えられるのに対して、燃料中のちっ素によるものは比較的早い時期から NO の生成がはじまると考えられると指摘している。

スラッジのように組成的にちっ素を多く含む物を燃焼させる場合には、以上に述べた Fuel- NO_x の抑制が重要である。上に述べた例はいずれも燃焼中のちっ素がちっ素酸化物に転化するという、いわば負の効果を述べたものであるが、一方においてちっ素酸化物の脱硝技術としてアンモニア添加法がとられるというように正の効果も存在するはずである。熱分解-燃焼の二段燃焼法はこの正の効果を生かしてはじめて意味のあるものとなるのである。

Wendt ら¹²⁾はアンモニア-メタン-空気を予混合燃焼することによって興味ある事実を見い出している。

その主なものをあげてみると、① 空気比 87% ではアンモニアからちっ素酸化物への転化はなく、しかもこの条件でアンモニアも検出されない。② したがって、この条件ではアンモニアに起因するちっ素は N_2 になったと考えられる。③ 空気比 87% 以下ではアンモニアが少ない方が高いちっ素酸化物濃度を与える。④ これは、アンモニアの分解およびアンモニアとちっ素酸化物の反応により N_2 が生成するために、アンモニアの増加とともに N_2 が増加しちっ素酸化物を減少させる結果となると考えられる。以上のことから、① アンモニアを空気比の低い状態で熱分解してしまえば安定な N_2 となり、これがちっ素酸化物となるには Thermal- NO_x 生成の機構によらねばならないために、高温にならない限りちっ素酸化物の生成を抑制できる。② アンモニア濃度をうまく制御すれば、すでに生成しているちっ素酸化物と反応させてやることによって安定な N_2 に変えることができる（すなわち脱硝ができる）。の重要な 2 点が指摘できる。そこで、アンモニアの平衡を次式によってみる。



ちっ素を 80% としたときのアンモニアと水素の平衡濃度の関係が図 4.9 である。この図からわかるように、高温になるほどアンモニアは不安定で、水素濃度が相当高くなければ安定な状態でアンモニアは存在しない。この計算は理想化されたものであるので、他のガス成分の存在等によって当然結果は変わってくるものではあるが、十分な滞留時間をとってやれば分解が可能であることを予想するには十分であろう。

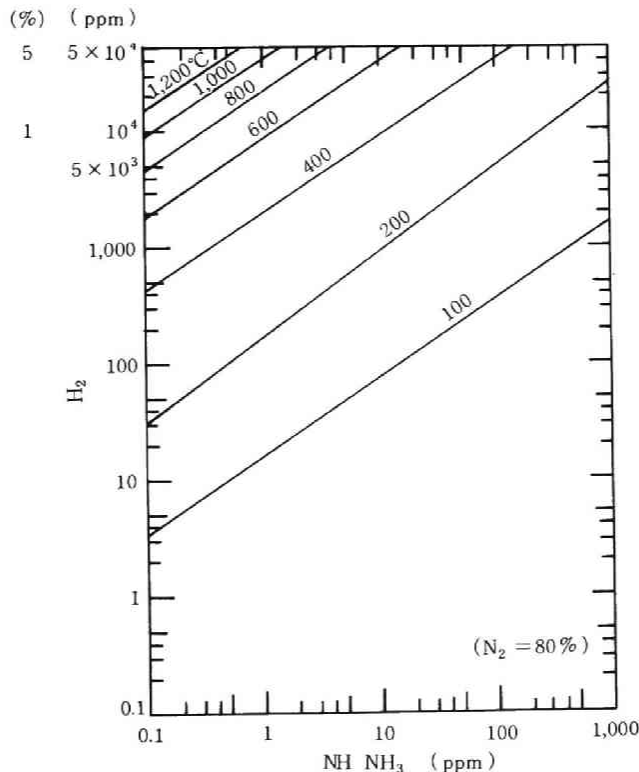


図 4.9 $2 NH_3 = N_2 + 3 H_2$ の平衡

アンモニアによるちっ素酸化物の分解も平衡論的には容易である。すなわち、アンモニアが少しでも残留するような場合には平衡状態ではちっ素酸化物濃度は無視小となる。したがって、このような操作を行なうためには、反応速度論的な因子のみが問題となる。以上みてきたように、燃料中のちっ素分はちっ素酸化物の生成にとって負の効果と同時に正の効果を持つ。負の効果は正の効果に転化するのは、温度、雰囲気と滞留時間を如何に制御するかにかかっている。従来の固（スラッジ）－気（空気）直接接触型の焼却炉においてはこの制御が困難であるが、二段燃焼法はこれを容易にする。また、従来の焼却炉でも、温度制御、空気量と空気送入位置の工夫、滞留時間の分配の仕方等のソフトの開発によってちっ素酸化物の制御は十分に行ない得るものと考えられる。

さて、先に示した図 4.6 (b)にもどると、二次燃焼室入口では 450 ～ 600℃ の下段温度の範囲で温度上昇とともにちっ素酸化物生成量は増加している。すなわちこのことは、熱分解して生成したちっ素化合物の一部が酸化される割合が温度上昇とともに増大していることを示している。ところが、二次燃焼室出口でのちっ素酸化物の量は 450 ～ 600℃ の下段温度範囲で温度の上昇とともに逆に減少する傾向をもち、しかも約 550℃ 以上では二次燃焼室入口における量よりも減少していることを顕著に示している。このことは、先に示した図 4.4 (b)および図 4.5 (b)でみてきたようにアンモニアおよびシアン化水素の二次燃焼室入口での量が下段温度の上昇とともに増大していたことと関係しているものと考えられる。すなわち、下段温度 450 ～ 600℃ の範囲でみれば、二次燃焼室入口においては、ちっ素酸化物、アンモニアおよびシアン化水素の量がいずれも増加している。そして、二次燃焼室出口では、アンモニアおよびシアン化水素がほとんど検出されずに、ちっ素酸化物が約 550℃ 以上では減少しているのである。このことから、二次燃焼室入口において存在したちっ素酸化物の一部がアンモニアおよびシアン（さらには分析項目に入っていない還元性ガス）と二次燃焼室において反応し脱硝され

たものと考えられる。いま、図 4.6 (b)に示した二次燃焼室入口および出口におけるちっ素酸化物量の平均値を用いて、その比を示すと図 4.10 のようになる。この図によれば、下段温度の上昇によって（アンモニアおよびシアン化水素の増大に伴い）ちっ素酸化物の脱硝率が上っていく様子がわかる。下段温度 800℃ における焼却の条件（Run 4）では、多段炉で生成する（二次燃焼室入口における）アンモニアおよびシアンの量が少ないために二次燃焼室における脱硝の効果が小さくなっている。

(5) 重金属の挙動

熱分解－焼却あるいは焼却時における重金属の挙動を表現するために、灰中に残留した重金属量の原スラッジ中に存在した重金属量に対する比を「残留率」と定義した。そして、この残留率を下段温度に

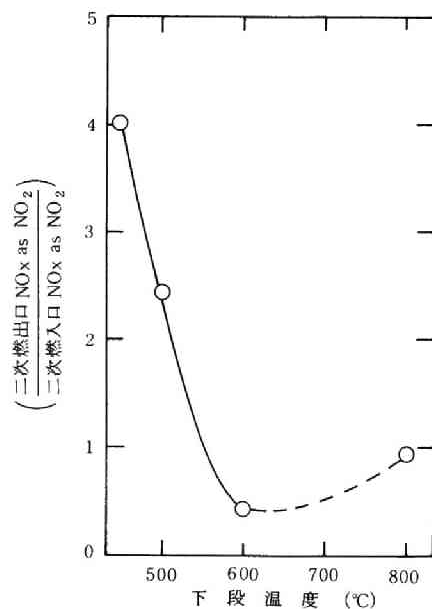


図 4.10 二次燃焼によるちっ素酸化物の低下

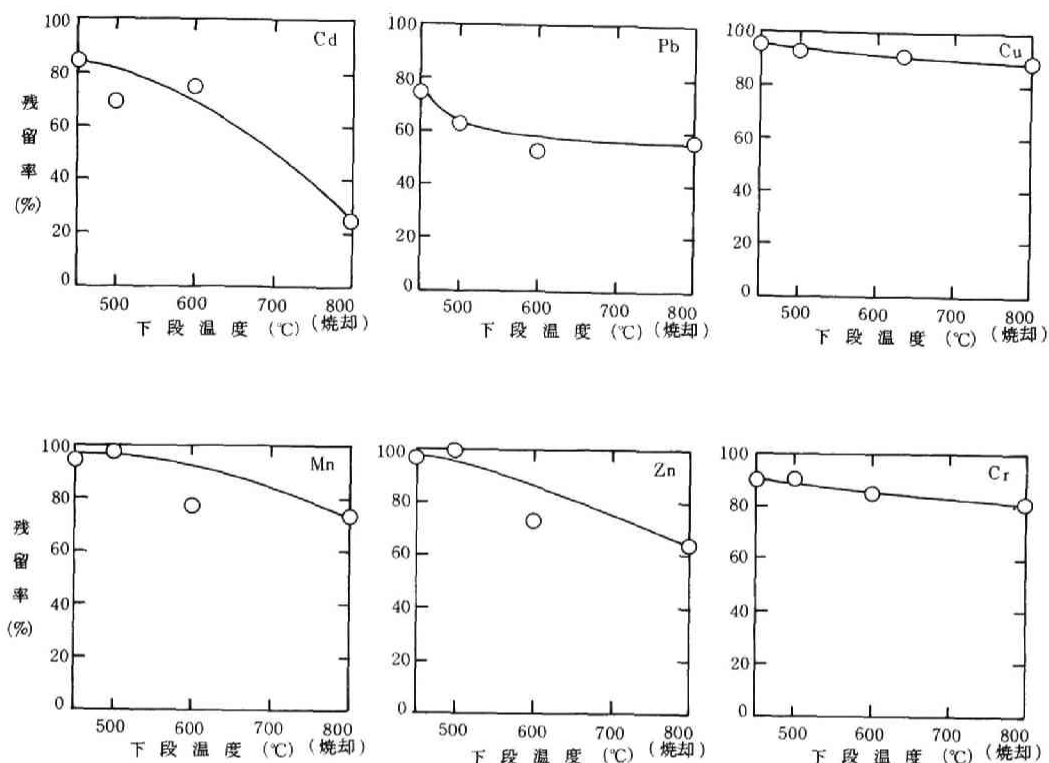


図 4.11 重金属の残留率

対して示したのが図 4.11 である。図によれば、カドミウム、鉛および亜鉛は熱分解—焼却あるいは焼却プロセスによって高い割合で灰から失われている。これに対し、マンガン、銅およびクロムの残留率は比較的高い。重金属の残留率は下段温度の上昇に伴い低下している。

カドミウムは下段温度 450℃ ですでに揮散が認められ、残留率は 80 % となっている。下段温度の上昇にしたがって残留率は低下し、800℃ では残留率は 25 % にまで低下する。

鉛の残留率は下段温度 450℃ で約 75 %、500℃ で約 60 %、600～800℃ では約 50 % であった。

銅はカドミウムや鉛にくらべて揮散率が低く、下段温度 800℃ でも残留率は約 85 % であった。

マンガンは 450～500℃ の下段温度ではほとんど揮散がなく、800℃ での残留率は約 75 % であった。

亜鉛は 450～500℃ ではほとんど揮散がなかったが、下段温度の上昇に伴って残留率は低下し、800℃ では約 60 % の残留率にまで低下した。

クロムの揮散は少なく、下段温度 800℃ においても残留率は 80 % であった。

さて、熱分解—焼却あるいは焼却プロセスにおいて揮散した重金属には、ばいじんとして飛散したものや一旦気化してばいじんに吸着されたもの、あるいは気化した状態のままのものが考えられる。本実験で

は排ガスの一部をベンチュリースクラバーに導いて除じん効果も確かめている。そこで、このデータを使って揮散した重金属の行方について考察を加えてみる。

ばいじん濃度を、誘引通風機出口、
ベンチュリースクラバー入口および出口において測定した結果が表 4.4 である。誘引通風機出口の排ガスは、その手前（二次燃焼室出口との間）で冷却用空気によって薄められているために比較的低い濃度となっており、Run 1～4 を通じて約 0.2 ～ 0.5 g/Nm³ である。ベンチュリースクラバー入口の濃度が誘引通風機出口濃度より低いのは、ダクト中での沈降効果によるものと考えられる。1kg の乾燥スラッジ当たり排出ばいじん量を換算すると約 20 ～ 50 g であるが、データ数が少ないので燃焼条件の差による違いは明確にできない。ベンチュリースクラバーによるばいじんの捕集効率をみると、入口ばいじん濃度が 0.127 ～ 0.227 g/Nm³

表 4.4 ばいじん濃度

Run	下段温度 (°C)	ばいじん濃度 (g/Nm ³)			集じん効率 (%)
			入 口	出 口	
1	450	VS	0.1370	0.0035	97.5
		IDF	出 口	0.4640	—
2	500	VS	入 口	0.1340	84.0
			出 口	0.0215	
		IDF	出 口	0.2420	—
3	600	VS	入 口	0.2270	99.3
			出 口	0.0015	
		IDF	出 口	0.4250	—
4	800	VS	入 口	0.1270	98.6
			出 口	0.0018	
		IDS	出 口	0.1870	—

注) VS …ベンチュリースクラバー
IDF …誘引通風機
集じん効率(1－出口濃度/入口濃度)×100

であるのに対し、出口ばいじん濃度は 0.004 g/Nm³ 以下であり、濃度を基準とした総括捕集効率は Run 2 の例外を除き 97.5 % 以上であり十分な捕集性能を示したといえる。

つぎに、ばいじん中の重金属濃度を分析した結果が表 4.5 である。この表によれば、ばいじん中の重金属濃度が下段温度の上昇すなわち灰中残留率の低下にともなって上昇する様子がわかる。そして、揮散しやすい重金属では、ばいじん中の重金属濃度は灰中重金属濃度より高く、その差は下段温度の上昇に伴って大きくなることが表 4.2 の灰の分析結果と比較して分かる。カドミウムを例にあげれば、灰中とばいじん中の重金属濃度は、下段温度 450℃ ではそれぞれ 184 ppm と 230 ppm、500℃ では 139 ppm と 280

表 4.5 ばいじん中重金属濃度

(単位 ; %)

Run	下段温度 (°C)	Cd	Pb	Cu	Mn	Cr	Ni
1	450	0.023	0.035	0.028	0.062	ND	0.008
2	500	0.028	0.061	0.065	0.138	ND	0.020
3	600	0.038	0.068	0.061	0.134	ND	0.022
4	800	0.196	0.137	0.068	0.126	ND	0.027

ppm, 600℃では159 ppmと380 ppm, 800℃では131 ppmと1,960 ppmとなっている。灰中の重金属濃度とばいじん中の重金属濃度にこのような差異を生じることは、重金属の揮散が単にばいじんとしての大気中への物理的持ち出しの現象ではなく、化学的变化を伴ういわば化学的持ち出しの現象であることを裏付けるものであって、第2章で示した揮散のモデルの妥当性を支持するものといえるであろう。

スクラパー洗浄水は容積360ℓの循環水槽を用いて7～15ℓ/分の流量で水の循環を行なった。この循環水中の重金属濃度の分析結果が図4.12である。この図では、スラッジ投入前1回(ブランク値)、スラッジ処理中2回の計3回の測定結果を示しており、ヒストグラムの白い部分は溶解性、斜線部分は非溶解性部分の重金属濃度を示している。この図より、時間の経過とともにスクラパー廃水中の重金属濃度が上昇していく様子がわかる。

スクラパーによる重金属の除去には、ばいじん捕集によるものと気化した重金属の吸収による除去が考えられる。捕集されたばいじんの大部分は循環水槽に沈降している状態であったので、上澄水を採取して分析した上記の分析結果のうち非溶解性の部分はばいじん捕集によるもののわずかの部分を表わしているにすぎないと考えられる。一方、溶解性の重金属には、ばいじんとして捕集された重金属から溶解した部分もあると考えられるが物質収支としてはわずかな量であり全体には大きな影響を及ぼさない。そこで、ばいじん中の重金属濃度はベンチュリースクラパーの前後で不変であり、表4.5に示したとおりであるとし、スクラパー廃水中の溶

解性重金属は気化した重金属の吸収によるもの(物質収支的には無視小となった)とし以下の計算をした。

表4.4によれば、誘引通風機出口とベンチュリースクラパー入口とではばいじん濃度に大きな差がある。これは、粒径が大きく容易に沈降するばいじんが系中に沈降したためと考えられる。そこで、二次燃焼室出口において揮散してきた重金属を①沈降によって除去されたもの、②ベンチュリースクラパーによって除去されスクラパー廃水に含まれたもの、③大気中に放出されたものにふり分けた。このようにして全体での重金属の物質収支を示したものが表4.6である。この表から、沈降によって除去された重金属量を示したのが図4.13(a)である。450～600℃の下段温度では、温度の上昇に従ってばいじん

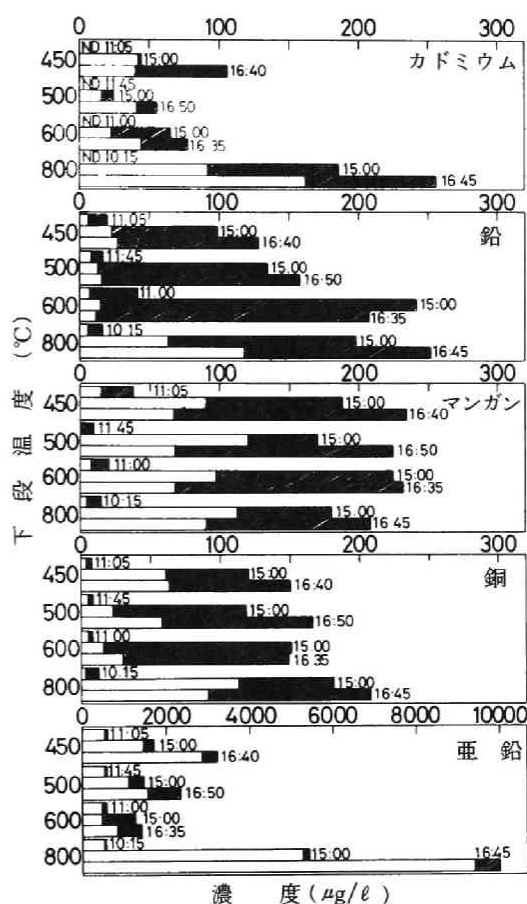


図4.12 スクラパー水中の重金属濃度

表 4.6 重金属の物質収支

Run	下段温度 (°C)	重金属	投入量	灰 へ		沈 降 灰 へ (沈 降 による 除 去)		スクラバー廃水へ (ベンチュリース クラバーによる 除 去)		大 気 へ	
			g/Hr	g/Hr	%	g/Hr	%	g/Hr	%	g/Hr	%
1	450	Cd	10.0	8.4	83.9	0.3	3.2	0.1	1.4	1.2	11.5
		Pb	24.4	18.2	74.6	0.5	2.1	0.2	0.8	5.5	22.6
		Cu	22.8	21.7	95.1	0.4	1.7	0.2	0.8	0.5	2.4
		Mn	53.3	50.3	94.4	0.9	1.6	0.4	0.7	1.8	3.4
2	500	Cd	9.6	6.7	69.9	0.2	1.7	(ばいじん測定が十分でない ので計算せず)			
		Pb	22.9	14.3	62.6	0.4	1.6				
		Cu	21.1	19.6	92.8	0.4	1.8				
		Mn	56.9	55.5	97.5	0.8	1.4				
3	600	Cd	9.6	7.2	74.8	0.6	5.7	0.6	6.7	1.2	12.5
		Pb	22.9	12.1	52.7	1.0	4.3	1.1	4.9	8.7	38.0
		Cu	21.1	19.2	91.0	0.9	4.2	1.0	4.8	0.0	0.0
		Mn	56.9	44.1	77.5	1.9	3.4	2.2	3.9	8.6	15.2
4	800	Cd	19.4	4.8	24.8	0.6	3.3	1.8	9.3	12.0	61.7
		Pb	17.9	9.7	54.1	0.5	2.5	1.3	7.0	6.4	35.7
		Cu	16.3	14.6	89.6	0.2	1.4	0.6	3.9	0.8	4.8
		Mn	52.2	38.1	74.1	0.4	0.8	1.2	2.2	12.4	23.8

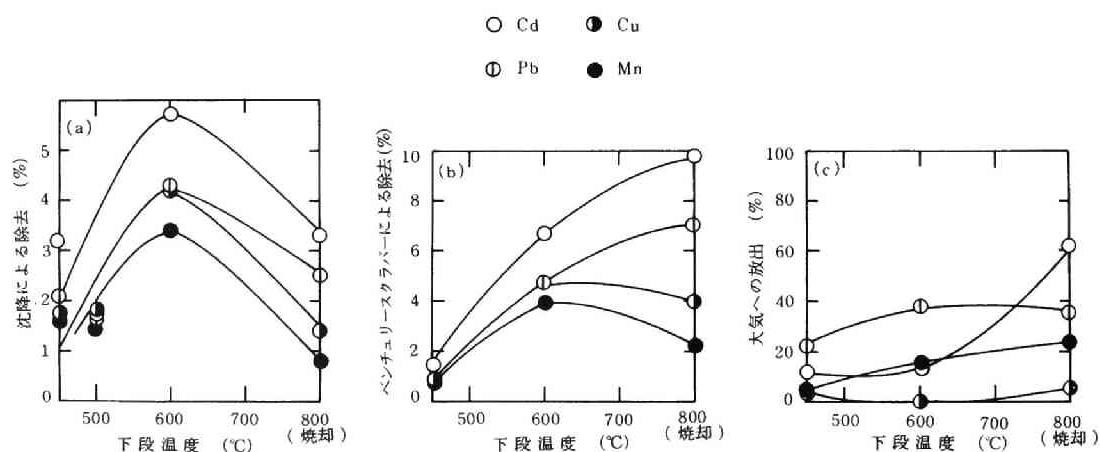


図 4.13 重金属の行方

の沈降に伴う重金属の除去率は増大している。これは、先に述べたようにばいじん中の重金属濃度が下段温度の上昇に伴って高くなっていることを反映している結果である。下段温度 800℃ の場合、ばいじん中の重金属濃度は他の条件の場合にくらべて高くなっているのにもかかわらず炉出口でのばいじん濃度が低かった（表 4.4 によれば 450 ～ 600℃ では、ばいじん濃度が 0.24 ～ 0.46 g/Nm³ であったのに対し、800℃ では 0.18 g/Nm³ であった）ことから、沈降するばいじん量が少なく、したがって重金属のばいじんの沈降による除去率が下ったものと考えられる。これは、450 ～ 600℃ における熱分解－焼却の投入スラッジは含水率が約 40 % であったのに対し、800℃ における焼却の投入スラッジの含水率は約 75 % であり、ばいじん発生が少ないためであると考えることができる。つぎに、図 4.13 (b) はベンチュリースクラパーによって除去された重金属の割合を示している。銅、マンガンの 600 ～ 800℃ を除いて、温度の上昇に伴いスクラパーによる除去率が高くなっていることがわかる。これは、ばいじん中重金属濃度の上昇を反映している。銅、マンガンの場合 800℃ での除去が 600℃ の場合にくらべむしろ低下しているのは、これらの重金属の揮散が少ないために、ばいじん中の濃度がほぼ頭打ちの状態になっていることによる。

図 4.13 (c) は、投入スラッジ中に含まれていた重金属量に対して沈降によってもあるいはベンチュリースクラパーによる洗滌によっても除去されずに大気中に放出された重金属の割合を示したものである。カドミウムは 450 ～ 600℃ で 12 % 程度、800℃ で約 60 % が大気へ放出されている。鉛は 450℃ で約 20 %、600 ～ 800℃ で約 40 % の大気放出である。銅の大気への放出は少なく、マンガンは 600℃ で約 15 %、800℃ で約 23 % の大気への放出があったことになる。

ばいじんの捕集率は高く、したがってばいじんに含まれたまま大気放出される重金属量は全体の大气放出重金属量の中で大きな割合を占めない。これは、ばいじんが容易に沈降によって除去できたり、ベンチュリースクラパー（あるいは他の集じん装置）によって捕集することができるからである。ばいじん以外の形で排ガス中に存在する重金属のベンチュリースクラパーによる除去率を求めると本実験結果では、1 ～ 2 % であり、ほとんど除去の効果を期待することはできない。図 4.14 は、重金属の大气中への放出濃度を本実験結果から求めたものであるが、この重金属の 0.1 ～ 0.3 % をばいじん中の重金属が占めるにすぎない。同図中、鉛およびマンガンの濃度が 800℃ において低下しているのは、これらの重金属の揮散率が 600 ～ 800℃ の間で大きな変化をしないのに対し、排ガス量が増大していることによる。カドミウムの場合には、排ガス量の増大にも増し

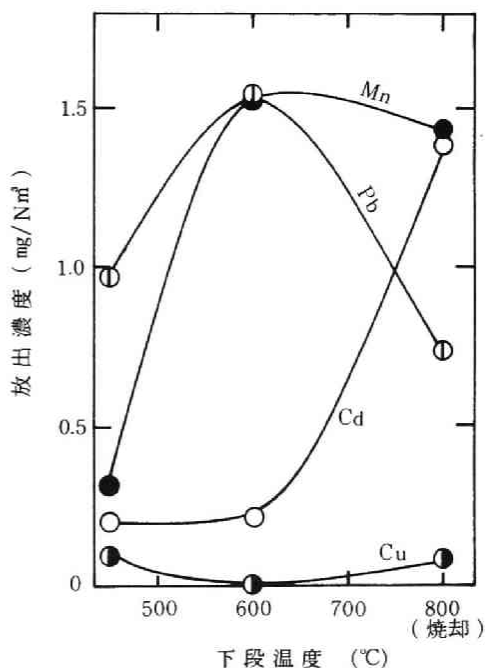


図 4.14 重金属の放出濃度

て揮散率の増大が600～800℃の間で存在する。この放出濃度はベンチュリースクラバー出口の条件におけるものであり、ベンチュリースクラバー出口温度は20～30℃であったから、蒸気圧から求めた重金属濃度（第2章、図2.18(a)）と比較すればもっと低い値となり、しかも下段温度に依存しないはずであるが、結局、平衡に達しないでガスが排出されるために、このような高濃度を示すことになるものと考えられる。

図4.15には、原スラッジとともに投入された重金属が、残渣灰中、沈降灰中、スクラバー排水中、大気中へ分配される割合を示している。一旦、スラッジから揮散した重金属は、先述のとおりばいじん中に含まれているもの以外は除去することが非常に困難であることが分かった。したがって、有害重金属の大気中への放出を防止するためには、集じん機能にたよるよりは、加熱過程における揮散防止（低温処理化）をはかることの方が有効であると考えられる。

さて、重金属の揮散現象は、重金属の塩化物化と密接な関係があると考えられることを第2章で示した

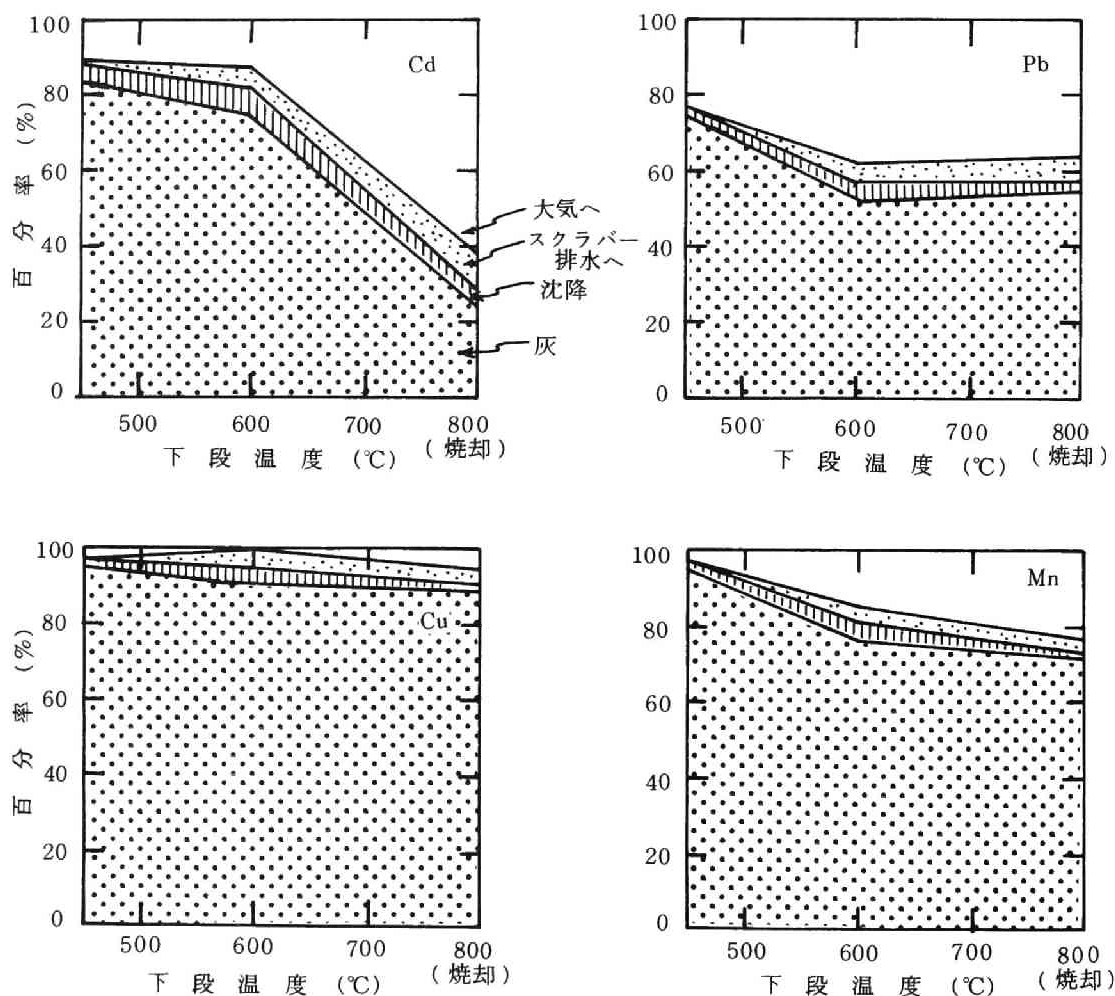


図4.15 重金属の分配

が、一般に重金属の酸化物と塩化物の関係では、温度が低い方が塩化物が安定な化合物形態となる（たとえば図 2.22 参照）。そして、同一温度では塩化物の方が酸化物にくらべ蒸気圧は高く揮散しやすい。本実験では、塩化水素濃度を多段炉出口、二次燃焼室出口、ベンチュリースクラバー入口および出口において測定している。多段炉出口での排ガス温度は下段温度 450, 500, 600, 800℃ に応じて、250, 250, 280, 500℃ と変化しているが、二次燃焼室出口ではいずれも 750～780℃、スクラバー入口では 260～280℃、スクラバー出口では 22～30℃ となっている。いま、各点で測定された塩化水素濃度から、スラッジ乾重量当たりの塩化水素量を計算し示すと図 4.16 のようになる。投入スラッジとして与えられた塩素量は同一であるから、下段温度の違いによる塩化水素量の違いは温度が高いほど金属の酸化物が安定で塩化水素濃度が高くなることを反映している。また、二次燃焼室出口からスクラバー入口までの間をみると、塩化水素量の顕著な減少が認められる。この減少量はスクラバーにおける塩化水素の除去（減少）量と比較すると単なる管壁への凝縮でないことは明らかである。ちなみにいおう酸化物について、二次燃焼室出口とベンチュリースクラバー入口における量を比較してみてもこのような現象は起こっていない。したがって、この間の塩化水素量の減少は、温度低下による酸化物の塩化物化が大きな原因であるといわざるを得ない。すなわち、これは低温化に伴う塩化物の生成を示しているものであって、第 2 章において述べたモデルの妥当性を実証しているものであるといえる。もちろん、この塩化物は重金属に限られるも

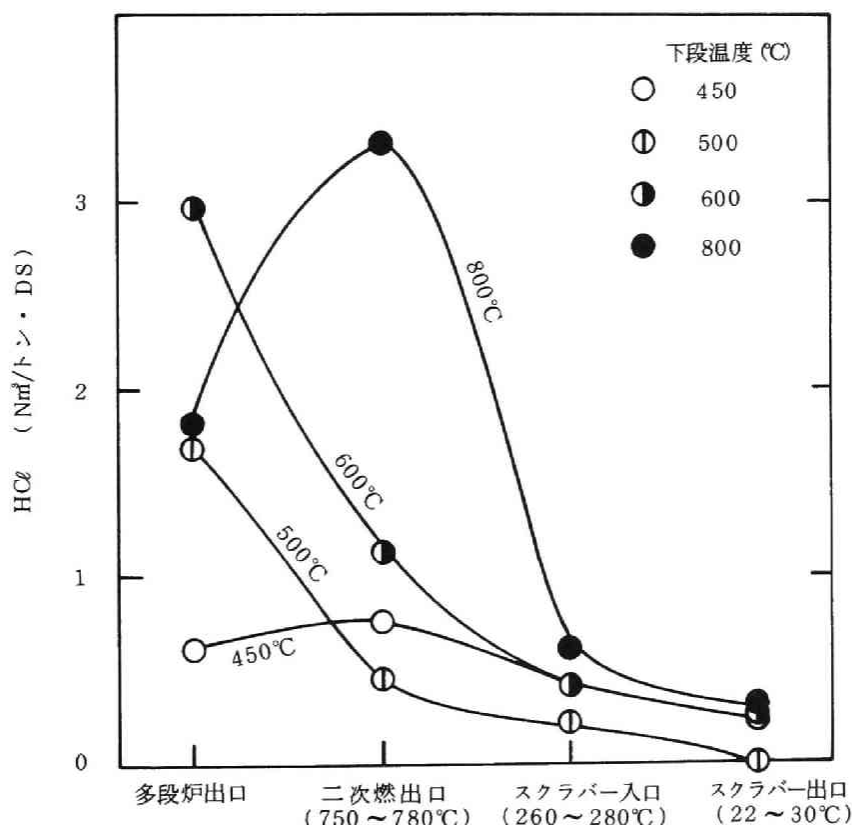


図 4.16 各段階での塩化水素量

のではなく、カルシウム、ナトリウム等のアルカリ土類、アルカリ類金属もこのような反応に関与しているものと考えられる。このようなことから、ダストとして捕集される重金属には、塩化物の形のものが多く、焼却灰と比較して重金属の溶出性は高くなると考えられるし、実際よく経験されることである。

(6) スクラバー廃水の性状

スクラバー廃水について一般水質項目の分析した結果が図4.17である。スラッジの熱分解-焼却ある

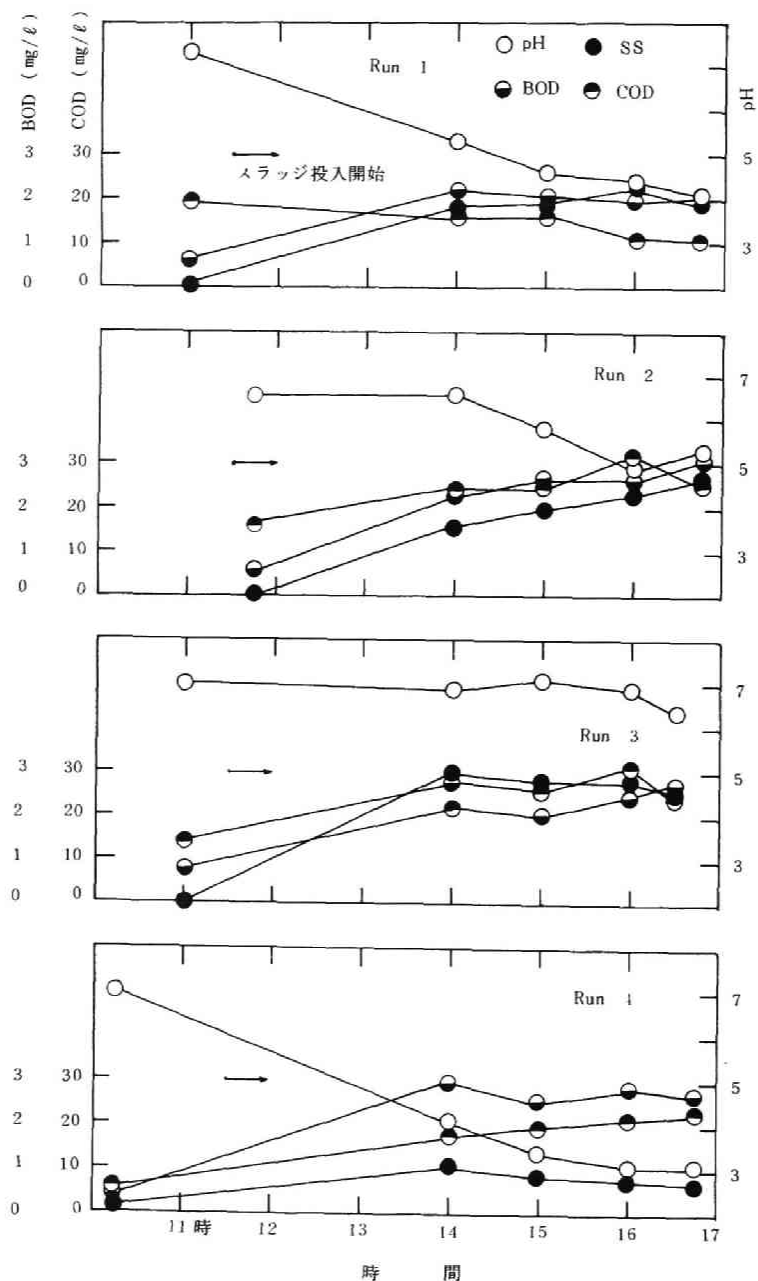


図 4.17 スクラバー廃水分析結果

いは焼却の過程の進行にともなって pH 値は低下していく。Run 1 (450℃) では pH=4 まで、Run 4 (800℃) では pH=3 までの低下が認められた。

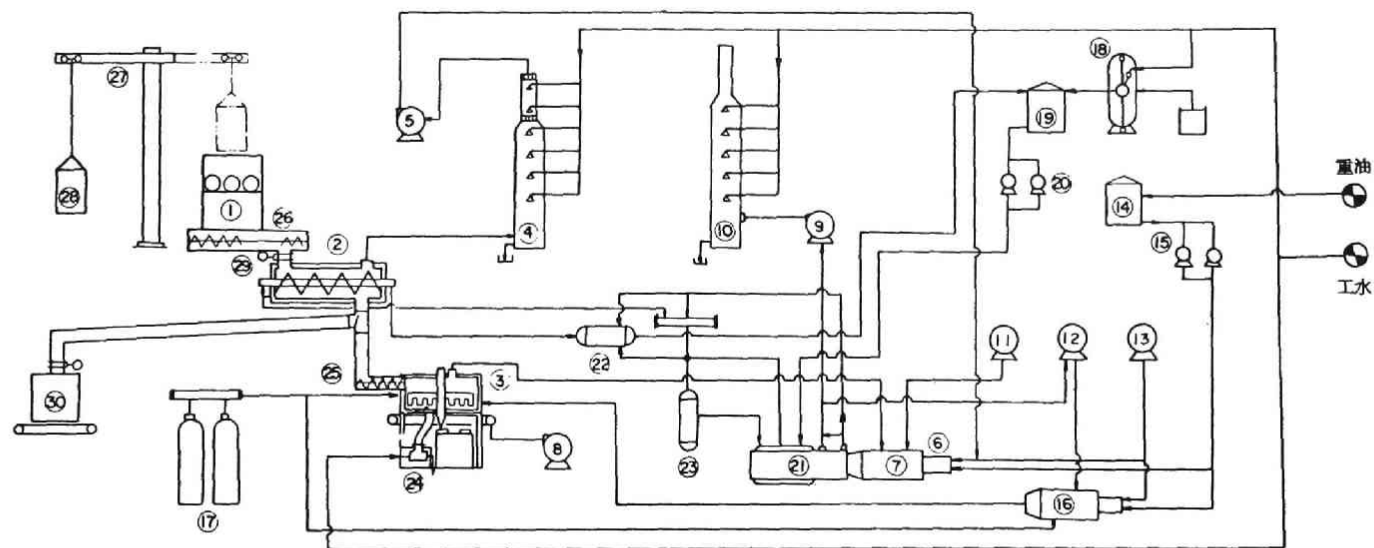
これは、いおう酸化物や塩化水素等酸性ガスの吸収によるものと考えられる。SS は Run 1～3 で 7 時間 (約 420 kg-乾スラッジ) の間に 100～300 mg/ℓ の蓄積があったが、除じんされたばいじんの多くは循環水槽に沈降するためこの値はばいじん除去量とは直接的関係を持つものではない。BOD 値は 3mg/ℓ 以下であり、二次燃焼室において完全燃焼をはかっている効果があらわれている。COD 値は全 Run を通じて 20～30mg/ℓ であった。

第 3 節 焼却操作におけるちっ素酸化物の抑制¹³⁾

スラッジの焼却操作では、熱分解段階でスラッジ中のちっ素分はアンモニア、シアンや有機ちっ素ラジカルを生成する。従来の焼却法では、これらの物質が直接、酸素と反応を起こすために Fuel-NOx が生成する。二段燃焼法の場合には、熱分解段階で十分な滞留時間がとられるために、スラッジ中のちっ素分は、その一部がちっ素分子にまで分解され安定化する。通常、スラッジの低位発熱量は自然を行なうには不足であるので、あらかじめ熱風発生炉においてバーナー燃焼により熱風を作り、これをスラッジ層に送り込む。このバーナー燃焼では、一定量の Thermal-NOx の生成は避けられない。二段燃焼法では、この Thermal-NOx をスラッジの熱分解によって生成するアンモニアやシアン化水素によって還元する。従来の焼却法では、Thermal-NOx を含んだ熱風炉ガスにより、さらにスラッジから Fuel-NOx を生成させるような操作方法であったといえる。一般に、燃料中のちっ素分の Fuel-NOx への転換率が 5～90 という大きな幅を持っているのは、操作方法によってちっ素酸化物の生成が大きく左右されることの現われである。多段炉にくらべ流動床炉のちっ素酸化物濃度が高いという結果が報告されている¹⁴⁾のは、この操作方法の違いによるものと考えられる。すなわち、多段炉では燃焼段階で生成したちっ素酸化物を含んだ排ガスがスラッジの乾燥・熱分解ゾーンを通過する際に一部還元され、その代わりに排ガス中にアンモニアが含まれてくるのに対し、流動床炉では一気にスラッジの熱分解と焼却が進んでしまうために、Thermal-NOx に Fuel-NOx が加算されて高いちっ素酸化物濃度となったのである。二段燃焼法では、スラッジ中のちっ素分の一部を自己分解させ、一部を Thermal-NOx の還元を使用する。一般にちっ素酸化物対策の 1 つに数えられている二段燃焼法は、高温となる一次燃焼域で酸素を抑制し、酸素リッチとなる二次燃焼域では中温燃焼を行なうという Thermal-NOx 抑制法であり、筆者らの二段燃焼法とは趣を異にする。筆者らの二段燃焼法は、還元脱硝あるいは還元二段燃焼に近いといえる。二段燃焼法によるちっ素酸化物抑制の効果は第 2 節においても述べたが、この方法の有効性が炉形式によるものでないことを示すために、その後行なわれた 2 つの実験結果について述べ、さらに考察を深めていくことにする。

(1) 堅型炉による結果¹⁵⁾

実験プラントのフローシートを図 4.18 に示した。このプロセスの各場所でのシアン化水素、アンモニア、ちっ素酸化物の分析結果の一例が表 4.7 である。表中の温度は堅型炉の温度を、空気比は堅型炉での理論空気量に対する実際空気量の比を示す。この結果によれば、熱風炉排ガスはシアン化水素をほとんど含まず、アンモニアを微量含み、ちっ素酸化物を 100 ppm 以下含んでいる。この段階でのちっ素酸化物は、



① ケーキフィーダー	⑥ バ ー ナ	⑪ 燃焼室ブロウ	⑬ 熱 風 炉	⑮ ボ イ ラ	⑳ コン ベ ャ
② バドルドライヤ	⑦ 燃 焼 室	⑫ 循環ブロウ	⑭ 空素供給装置	⑯ ドレンタンク	㉑ ホ イ ス ト
③ 堅型(一段)乾燥機	⑧ 部分燃焼用ブロウ	⑬ バーナブロウ	⑮ 軟 水 装 置	⑰ ドレン還元器	㉒ ケーキコンテナ
④ 除 湿 塔	⑨ 排ガスブロウ	⑭ オイルタンク	⑯ 軟 水 タ ン ク	⑱ 間接水冷灰コンテナ	㉓ 二 重 ダ ン バ
⑤ ドライヤブロウ	⑩ スクラバスタック	⑮ オイルポンプ	㉑ 給 水 ポ ン プ	㉒ 投入スクリュウ	㉔ 乾燥品排出コンテナ

図 4.18 実験プラントフローシート

表 4.7 ガス分析結果¹⁵⁾

脱 水 ケーキ	温 度 (℃)	空気比 (-)	サンプリング位置	ガス温度 (℃)	HCN (ppm)	NH ₃ (ppm)	NO _x (ppm)	O ₂ (%)
C	790 ~ 840	0.52	熱 風 炉 出 口	—	ND, ND	43, 13	90, 76	0.5
			堅 型 炉 出 口	779	860, 930	1,800, 2,100	26, 36	0.25
			二次燃焼室出口	168	1, 24	10, 36	86, 140	0 ~ 1
			スクラパー出口	195	1, 12	5, 18	72, 180	—
E	795 ~ 840	0.53	熱 風 炉 出 口	—	0, 0	49, 19	90, 76	0.3
			堅 型 炉 出 口	809	320, 330	800, 880	27, 28	0.3
			二次燃焼室出口	188	0, 12	6, 26	80, 120	0 ~ 1
			スクラパー出口	20	0, 4	2, 12	75, 100	—
E	900 ~ 950	0.62	熱 風 炉 出 口	—	ND, ND	1, 1	88, 99	0.53
			堅 型 炉 出 口	—	116, 93	414, 474	24, 28	0.41
			二次燃焼室出口	—	17, 26	40, 36	127, 101	0.80
			スクラパー出口	—	0, 0	1, 1	—	—
F	890 ~ 910	0.65	熱 風 炉 出 口	—	—	—	57	0.1
			堅 型 炉 出 口	880	100	780	10	0.43
			二次燃焼室出口	175	0.1 以下	1	75	1.45
			スクラパー出口	18	0.08 以下	1	85	—

熱風炉における重油燃焼によるものであって、主として Thermal-NO_x であると考えられる。堅型炉出口では、シアン化水素およびアンモニアが高濃度で含まれ、ちっ素酸化物はその濃度が熱風炉出口における濃度の 18 ~ 47 % (平均 30 %) にまで低下している。このことは、堅型炉内での熱分解・還元雰囲気によって熱風炉による Thermal-NO_x の一部が還元、脱硝されたことを明確に物語っている。二次燃焼室出口では、シアン化水素およびアンモニアが分解または燃焼されて低濃度ないし微量となり、逆に再びちっ素酸化物濃度が上昇している。二次燃焼室におけるちっ素酸化物濃度の上昇がこの程度であれば問題ないと思われるが、二次燃焼操作の工夫によってより低濃度にすることは可能であると考えられる。このテストプラントでは、乾燥機への蒸気供給という要請から二次燃焼室にボイラーを設けており、ボイラーの効率を上げるためにちっ素酸化物の抑制が若干犠牲になっている嫌いがある。二次燃焼室-ボイラー系を低 NO_x 化という観点から設計すれば、より低いちっ素酸化物濃度に抑えることが期待できる。なお、この方式では、スラッジが還元雰囲気中で処理されるために、スラッジ中の 3 価クロムの 6 価クロムへの移行が防止でき、逆に 6 価クロムがスラッジ中に含まれている場合にはこれを還元し 3 価にすることができる。

(2) 流動床炉による結果¹⁶⁾

二段燃焼法によるちっ素酸化物の抑制効果は本質的に炉形式によらない。同じ流動床炉であっても、デ

フリーボードの焼却炉では極端に低いちっ素酸化物濃度が経験されており、¹⁷⁾ 燃焼操作の工夫により理論的にはどのような形式の炉であってもちっ素酸化物の抑制は可能である。ここでは、フリーボード部の大きい流動床炉で燃焼用空気導入方法の工夫によりちっ素酸化物の抑制が行なえた例を紹介する。流動床炉で燃焼用空気の分配の仕方を図 4.19 に示したように 4通り変化させてみた。すなわち、全量を熱風炉に

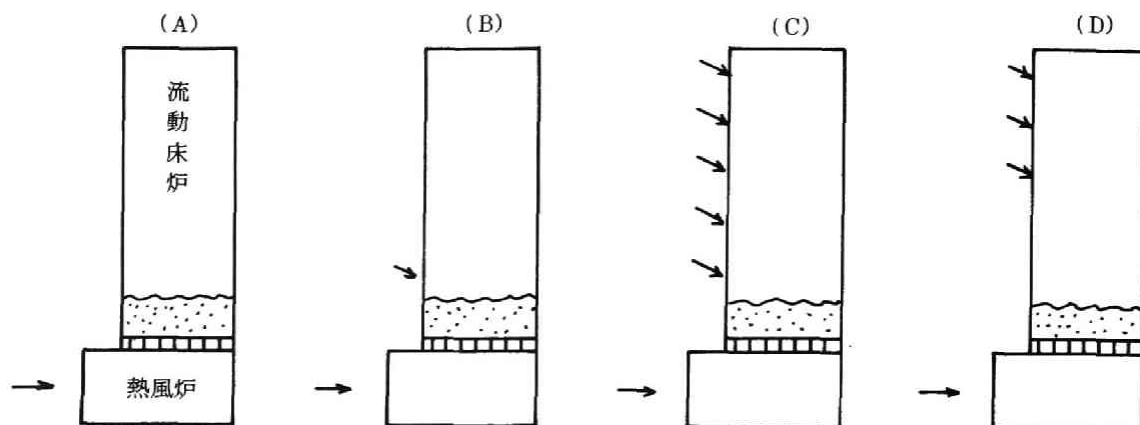


図 4.19 燃焼用空気の導入の仕方

導入 (A)，二次空気を一段で導入 (B)，二次空気を 5 か所に分割して導入 (C)，二次空気をフリーボード上方 3 か所に分割して導入 (D) の 4通りである。このようにした場合の排ガス中のちっ素酸化物、アンモニア、酸素の分析結果の一例が表 4.8 である。酸素濃度による換算を行なうと、A, B, C, D の順にちっ素酸化物濃度が低くなっていることがわ

かる。A, B のような空気導入の仕方では、明らかにスラッジからの Fuel-NO_x の生成が認められる。熱風炉出口でのちっ素酸化物濃度が不明ではあるが、100 ppm 以上であると仮定すると、排ガス量はスラッジ燃焼によって約 1.5 倍 (乾量基準) に増加するだけであるから、61 ~ 67 ppm というちっ素酸化物濃度からみると、燃焼段階で Thermal-NO_x の一部が還元されているか、少なくとも Fuel-NO_x の生成は認められないこと

表 4.8 排ガス分析結果¹⁶⁾

	NO _x (ppm)	NH ₃ (ppm)	O ₂ (%)	換算後 NO _x * (ppm)
A	209	0.7	6.7	132
B	184	1.2	5.8	109
C	67	3.4	5.0	38
D	68	2.9	3.2	34

*O₂ 12% に換算

になる。フリーボード内の分散板からの距離に対してちっ素酸化物濃度をみたのが、図 4.20 である。この結果によれば、燃焼排ガス量の増加による希釈の効果が若干あるとしても、フリーボード上方になるにしたがってちっ素酸化物が還元されていく様子がわかる。とくに、二次空気をフリーボード上方 3 か所に分割して導入した D の方式では、二次空気導入前の段階でちっ素酸化物の低下が著しく、熱分解ガスによる還元の効果が明確になっている。ちなみに、アンモニア濃度の測定結果もフリーボード上方になるにし

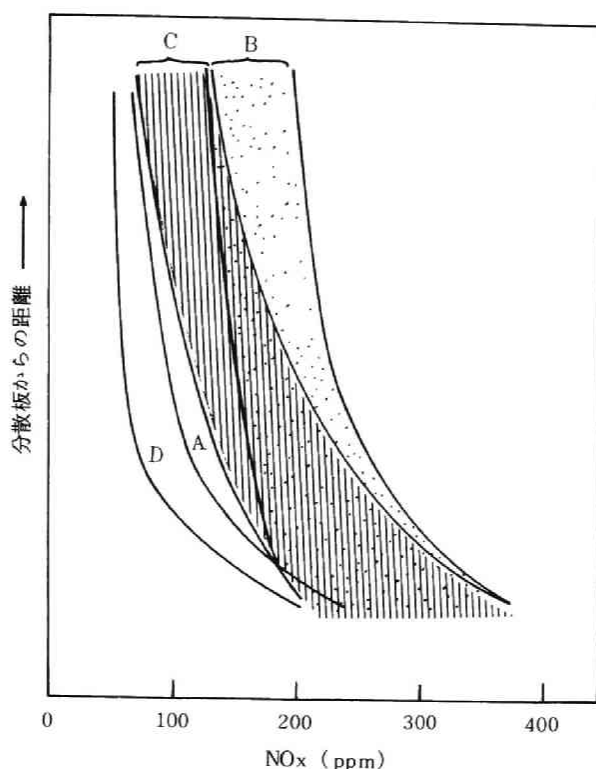


図 4.20 フリーボード内の NOx の分布¹⁶⁾

たがって漸減する傾向を示していた。

以上の結果から、二次空気の導入は分割して行なうこと、しかも導入位置は気相反応部の後半にすることがちっ素酸化物の抑制にとって有利であるという傾向がつかめた。このことを以下により一般的な形で論じる。

3.1 スラッジ焼却におけるちっ素酸化物の抑制

前述した実験結果等より、ちっ素酸化物の生成と抑制の条件を考察し、その結果からスラッジ焼却におけるちっ素酸化物対策を明らかにしていく。

どのような形式の炉を用いるとしても、スラッジが水分を含み自燃できない状態では、バーナによる助燃剤（油、ガス）の燃焼は避けられない。その意味で、この段階での Thermal-NOx の生成は不可避免的である。従来の焼却炉では熱風炉において助燃剤を燃焼し、この熱風をスラッジ層と接触させることにより、スラッジの乾燥、焼却を行なってきた。これを模式的に示すと図 4.21 (a), (b) に示したようになる。流動床炉（図中(a)）のスラッジ層では、スラッジ中のちっ素が分解され（還元雰囲気）、アンモニア、シアン化水素、その他を生成し、これらのものは十分な空気の供給を受けるために Fuel-NOx に転じる（酸化雰囲気）。すなわち、このような操作では Thermal-NOx + Fuel-NOx が炉外へ排出されることになる。壁型多段炉の場合には、図中(b)のように、一旦生成した Thermal-NOx + Fuel-NOx の一部は還元除去されることが期待できる。このことから、一般に従来の流動床炉では高ちっ素酸化物—低ア

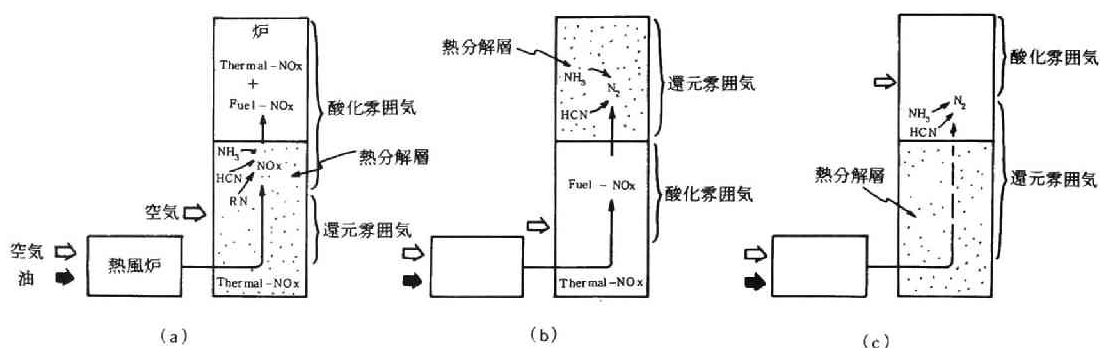


図 4.21 NOx の生成と抑制の概念図

ンモニアであり、型型多段炉では低ちっ素酸化物—高アンモニアであることが理解できる。¹⁴⁾いま、還元雰囲気領域を大きくとった図 4.21 (c) のような操作を考えると、熱風炉で生成した Thermal-NOx を、スラッジ層で生成した還元性ガスによって還元することが期待できる。この還元作用はアンモニア、シアン化水素に限らず他の還元性物質に対しても期待できる。実際、伊藤ら¹⁷⁾は微粉炭を混入した下水スラッジの燃焼で炭素の還元作用によりちっ素酸化物の低減ができることを示している。熱分解・還元雰囲気を大きくとることにより、たとえば、アンモニアの分解が可能になる。これはちっ素分子になってしまえばちっ素酸化物になりにくい (Thermal-NOx の機構によらねばならない)。二次空気の導入位置を後半におくことによって、酸化雰囲気への入口ではアンモニア濃度がすでに低くなっているために新たな Fuel-NOx の生成の危険はない。空気導入位置が後半になる方が良い結果を与えるようになるのはこのためであろう。二次空気の導入を分割して行なう方が良い結果を与えるのは、一気に酸化雰囲気にならないためにちっ素酸化物の還元が可能になるということのほか、温度条件も良くなるからだと考えられる。すなわち、一般に燃焼温度は理論空気量近傍の量の空気が供給された場合に最高となるが、空気を分割導入していくと、常に空気不足の状態の部分燃焼が進行し、最高温度が実現しないために、ちっ素酸化物の生成を抑制することができるのである。

以上の考察から、スラッジの焼却においては、還元性雰囲気での滞留時間を十分にとり、二次空気の導入を分割して段階的に行なうことが重要であると考えられる。

スラッジ焼却にとってとくに問題が多いのは、ちっ素酸化物とスラッジ中のクロムの 6 価クロムへの転換である。そこで、ちっ素酸化物と 6 価クロムに注目して、従来のスラッジ焼却と今後あるべき方向を型型多段炉と流動床炉を例にとって示す。図 4.22 (a) では従来の型型多段炉の、図 4.22 (d) では従来の流動床炉の焼却方式を模式的に示した。前述したように、型型多段炉では Thermal-NOx + Fuel-NOx の一部を乾燥—熱分解ゾーンで還元できる代わりに排ガス中に未燃ガス成分、アンモニア、シアン化水素が含まれてくることが多い。また、3 価のクロムは燃焼ゾーンで 6 価に酸化されるため、灰中には 6 価クロムが含まれることになる。未燃ガスを焼却するために二次燃焼室を付置することは 1 つの改善策であり、

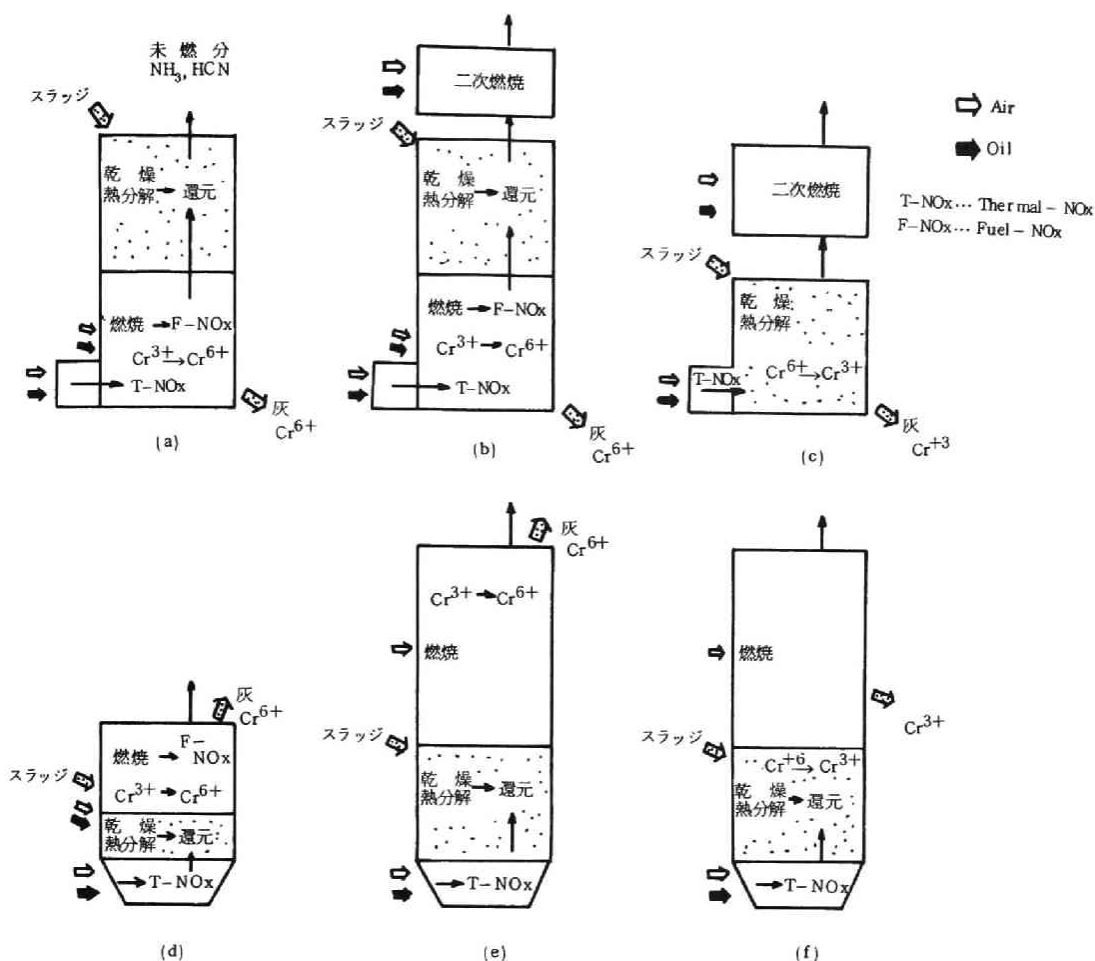


図 4.22 低 NO_x 、低 Cr^{6+} の操作

二次燃焼室の設計・運転をうまく行なえばちっ素酸化物の生成も最小限に抑えることができよう。しかし、クロムの酸化の問題が避けられないことと、排ガス量が多いことが欠点である。(c)は多段炉における熱分解－焼却法（二段燃焼法）であり、ちっ素酸化物の抑制ができるほか、スラッジ中の6価クロムは3価に還元される。流動床炉で熱分解－焼却法（二段燃焼法）を行なえば(e)のようになり、窒素酸化物の抑制ができる。スラッジが燃焼ゾーンを通過する場合にはクロムは酸化され、灰中には6価クロムが含まれることになる。これを避けるためには、(f)に示したように灰を燃焼ゾーンの手前で排出するか、あるいは燃焼ゾーンを二次燃焼室として分離するなどの工夫が必要であろう。

3.2 焼却炉の収支モデルによる計算結果

前項では、実験結果にもとづいてスラッジ焼却によるちっ素酸化物の生成とその抑制を機制的側面からみてきたが、ここで、スラッジ焼却におけるちっ素酸化物の抑制が排出ガスの濃度に対して、あるいはスラッジ焼却によって生じるちっ素酸化物総量に対してどのような意味を持つかを明らかにするために簡単

な焼却炉モデルによる計算を試みた。モデルとした焼却炉は、燃料油の助けを借りて完全焼却を行なうものとする。スラッジの質は、含水率75%，可燃分50%，可燃分中の炭素，水素，ちっ素，いおうがそれぞれ48，7，8，1%であるとする。スラッジに対する助燃油の量は0.1kg/kg・湿スラッジとした。熱収支からみるとこの燃料量によって排ガス温度を800℃に設定でき、悪臭の問題は起こらないと考えられる。多段炉のデータでは0.02kg/kg・湿スラッジ程度の量が多いが、この場合は排ガス温度が400℃程度となり、悪臭や未燃分の発生が予想される。これを防止するためには、排ガスの再加熱が必要で、結局、0.1kg/kg・湿スラッジ程度の助燃油量に落ちつく。¹⁹⁾ 空気比は助燃油に対し1.2、スラッジに対して1.5を仮定し、空気量，排ガス量を求めた。助燃油の燃焼による Thermal-NOx は200ppmを仮定した。これらの仮定を表4.9に示した。

表 4.9 計算に用いた仮定

		ス ラ ッ ジ	助 燃 油	合 計
燃 焼 量 ,	kg	1	0.1	
空 気 比		1.5	1.2	
空 気 量,	Nm ³	0.93	1.24	2.17
かわき排ガス量,	Nm ³	0.92	1.20	2.12
排ガス酸素濃度,	%	7.1	3.6	5.1
Thermal-NOx	ppm	0	200 (103)	113 (64)
	Nm ³	0	2.4×10^{-4}	2.4×10^{-4}
Fuel-NOx	変換率	変化させてみる →図 4.23	0	
Thermal-NOx除去率		—	変化させてみる →図 4.23	

NOx の () 内の値は O₂ 12%換算

以上のような仮定をしたうえで、スラッジ中のちっ素の Fuel-NOx への転換率および燃焼過程における Thermal-NOx の除去率によって排ガス中のちっ素酸化物濃度がどのように変化するかを計算によって求めた。この計算結果が図 4.23 である。図中、右半分は Fuel-NOx 転換率に対するちっ素酸化物濃度を、左半分は Thermal-NOx 除去率に対するちっ素酸化物濃度を示している。スラッジ中のちっ素含有率が高いために、Thermal-NOx の除去は Fuel-NOx 転換率が相当低いところ（たとえば1～2%）のところでしか意味をもたない（右半分の図）。これに対して、Fuel-NOx 転換率を少しでも下げれば排ガス中のちっ素濃度の低下には大きな効果がもたらされることがわかる。スラッジ焼却において Fuel-NOx の抑制がいかに重要であるかがこの図によっても読みとれる。廃棄物焼却炉に対する基準値 250ppm は、Thermal-NOx 除去率を零とした場合、Fuel-NOx 転換率が4%程度に相当している。また、Fuel-NOx 転換率を1%程度に抑えれば排ガス濃度を100ppm程度に抑えることが可能であり、この程度の転換率になると Thermal-NOx の除去も大きな効果をもち、40%を除去しえたとすれば排ガス濃度を80ppmに抑え込むことも可能である。先に示した実験結果では、すでに60～100ppmという排ガス

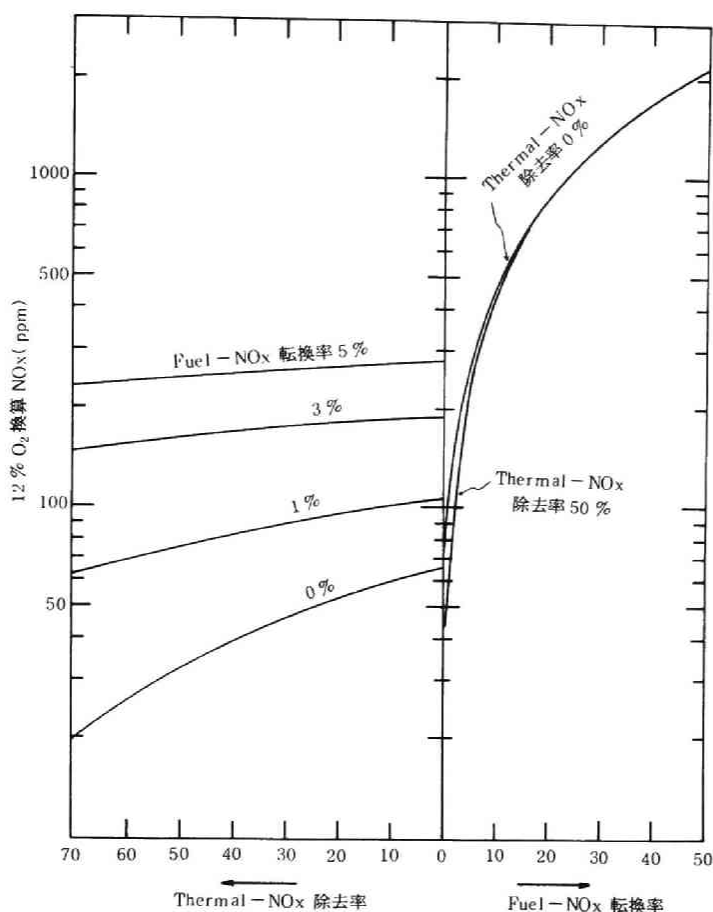


図 4.23 NOx の抑制と排ガス濃度

濃度が実現されており、焼却操作のやり方次第でこのような低 NOx 燃焼を行なうことは可能である。

最後に、スラッジ焼却に伴うちっ素酸化物量が、環境全体にとってどのような位置にあるかをみよう。昭和 50 年度の下水スラッジの発生量は無水固形分として約 105 万トンといわれており、これを 75% 含水率に換算すると約 420 万トンとなる。これらが先の計算に用いたとおりの仮定のもとで全量が焼却されたと仮定した場合（実際には焼却率は 50% 程度と考えられる）に、排ガス中ちっ素酸化物濃度に対応して窒素酸化物の総量を求めたのが表 4.10 である。昭和 50 年度の下水道普及率は約 30% である。普及率が 50% に達した場合の数値も同表に示した。全国的なちっ素酸化物の排出量の情報はないので、自動車からのちっ素酸化物の排出量を対照として示した。²⁰⁾ この値は東京湾岸地域だけのものであるから、下水スラッジの焼却によるちっ素酸化物排出量は他に比較して小さいことが分かる。

表 4.10 ちっ素酸化物排出量

NO _x 濃度 (ppm)	NO _x 量 (トン)	
	昭和50年度(下水道普及率30%) (全量焼却として)	(下水道普及率50%) (全量焼却として)
250	8,063	17,528
100	3,237	7,037
80	2,578	5,604
64	2,067	4,493
50	1,609	3,498
自動車からの NO _x (東京湾岸地域)	50 年 度	60 年 度
	190,000	140,000 *

* 53年度規制の場合

参 考 文 献

- 1) 平岡正勝, 武田信生, 矢込堅太郎, 二見寿之, 土橋正二郎, 杉島和三郎, 石動四郎, 岡沢 健 ; “汚泥の熱分解・焼却と有害物質の挙動について(第1報)”, 化学工学協会第40年会研究発表講演会 (1975)
- 2) 平岡正勝, 武田信生 ; “汚泥の熱分解・焼却と有害物質の挙動について(第2報)”, 同上 (1975)
- 3) N. Takeda, M. Hiraoka; “Combined Process of Pyrolysis and Combustion for Sludge Disposal”, Env. Sie. & Tech., 10, No.12, 1147 (1976)
- 4) 岡田富男, 大塚要造 ; 「シアノ化合物の化学と工業」 幸書房 (1976)
- 5) 笠岡成光 ; “窒素酸化物浄化処理の工学基礎”, 環境技術, 3, No.4, 243 (1974)
- 6) 疋田 強 ; “燃焼による NO_x 生成とその後の反応”, 第4回環境保全技術講座, 化学工学協会関東支部 (1973)
- 7) たとえば,
D. J. MacKinnon; “Nitric Oxide Formation at High Temperature,” J. of APCA, 24, No.3, 237 (1974)
新井紀男, 東 辰夫, 架谷昌信, 杉山幸男 ; “N₂-O₂ 2成分系での Thermal-NO_x の生成”, 化学工学論文集, 3, No.3, 243 (1977)
- 8) 立花啓助 ; “燃焼装置における NO_x の生成とその抑制対策”, 第4回環境保全技術講座, 化学工学協会関東支部 (1973)

- 9) 山田 剛, 大屋正明 ; “固定煙源における窒素酸化物の排出防止技術”, 公害, 51 (1973/3)
- 10) 瀬間 徹, 星沢欣二, 石原義己 ; “燃料中の窒素分が窒素酸化物の生成に及ぼす影響”, 電力中央研究所技術第一研究所報告, 72025 (1972)
- 11) 寺田 博 ; “固定燃焼装置における NO_x の生成抑制”, 化学装置, 35 (1974/12)
- 12) J. O. L. Wendt, C. V. Sterling; “Effect of Ammonia in Gaseous Fuels on Nitrogen Oxide Emissions”, J. of APCA, 24, No. 11, 1055 (1974)
- 13) 平岡正勝, 武田信生 ; “汚泥焼却における窒素酸化物対策”, 公害と対策 (投稿中)
- 14) 松井三郎, 平岡正勝 ; “下水汚泥処理によって発生する大気汚染の諸問題(1)”, 下水道協会誌, 11, No. 124, 1 (1974)
- 15) 日本碍子(株) ; 「多段式焼却炉を用いた下水汚泥の乾留法に関する研究」 (1977)
- 16) 三井造船(株) ; 技術資料(私信)
- 17) 月島機械(株) ; 技術資料(私信)
- 18) 伊藤 隆, 岸上邦男, 平岡正勝 ; “下水汚泥の流動焼却”, 下水道協会誌, 11, No. 123, 1 (1974)
- 19) 田中和夫, 橋本 透, 柴田高男 ; “川俣処理場汚泥焼却および排ガス処理の運転結果に対する一考察” 下水道協会誌, 11, No. 125, 49 (1974)
- 20) 環境庁編 ; 「環境白書(昭和51年度版)」 (1977)

第5章 熱分解—焼却法（二段燃焼法）の適用例^{1~4)}

前章に述べた熱分解—焼却（二段燃焼法）プロセスは、その先進性が認められ、1976年度に建設省の技術研究補助金の対象となり、大阪府下・川俣終末処理場において「乾留プロセス」として実用化研究が行なわれた。その結果、スラッジ中のクロムの6価クロムへの変換を抑えられること、ちっ素酸化物の生成を抑制できること、排ガス量を減少できること、補助燃料の節減がはかれること等が証明された。排ガス量と補助燃料量の試算の一例を表5.1に示す。

表5.1 焼却と二段燃焼の比較⁴⁾

	焼 却	二 段 燃 焼	乾燥+二段燃焼法
排 ガ ス 量 (Nm ³ DG/t・DS)	13,500	5,700	5,000
補助燃料量 (ℓ/t・DS)	560	280	230

(脱水ケーキ水分75%，発熱量2,500 kcal/kgの場合)

筆者らはこの実用化研究と並行して残渣の評価という点に着目して、二段燃焼法による残渣の分析と検討を行なった。³⁾ 以下にその結果について述べる。

第1節 実験装置および方法

二段燃焼法を行なったプロセスのシステムフローシートを図5.1に示す。スラッジはパドル式ドライヤーによって約30%の含水率にまで乾燥され、堅型炉に投入され、送入空気量を抑制された状態で熱分解（部分燃焼）される。熱分解（部分燃焼）によって生成したガスおよび乾燥機からの排ガスは二次燃焼室において焼却される。二次燃焼室に設けられたボイラーで発生した蒸気は乾燥に使用される。試料の採取位置は堅型炉の入口および出口である。

供試スラッジは表5.2に示した2下水処理場のスラッジ脱水ケーキ3種類である。スラッジA₁はA処理場の消化薬注・真空脱水ケーキである。スラッジFはF処理場の熱処理・真空脱水ケーキである。供試脱水ケーキの組成を表5.3に示した。

乾燥スラッジおよび残渣の分析項目および分析方法は以下のとおりである。

- ① 含水率：105 ± 2℃，24時間の減量。
- ② 強熱減量：マッフル炉による800℃，2時間の減量，一部，800℃，30分間の減量を混用しているが、両者の差は十分小さいと考えられる。⁵⁾
- ③ 炭素，ちっ素，水素：柳本CHNコードによる。
- ④ いおう：エシヨカ法（JIS 8813による）。

①	ケーキコンテナ	⑪	振分装置	⑳	オイルタンク	㉑	缶1スクラバ	㉒	給水ポンプ
②	ホイスト	⑫	乾燥品コンベア	㉑	オイルポンプ	㉒	ドライヤブロー	㉓	缶2送水ポンプ
③	ケーキフィーダー	⑬	乾燥品コンテナ	㉒	コンプレッサ	㉓	燃焼室	㉔	缶1排ガスブロー
④	乾燥品フィーダー	⑭	ローラコンベア	㉓	クウエンチングタンク	㉔	燃焼室ハーナ	㉕	硝融ブロー
⑤	缶1ケーキコンベア	⑮	乾留炉	㉔	灰排出コンベア	㉕	燃焼室フロワ	㉖	缶2スクラバ
⑥	缶2ケーキコンベア	⑯	部分燃焼着火バーナ	㉕	灰コンテナ	㉖	ホイラ	㉗	貯水槽
⑦	缶3ケーキコンベア	⑰	熱風炉	㉖	ローラコンベア	㉗	ドレンタンク	㉘	缶1送水ポンプ
⑧	缶1スクリュコンベア	⑱	熱風バーナ	㉗	乾留ブロー	㉘	ドレン還元器	㉙	
⑨	缶2スクリュコンベア	㉑	バーナブロー	㉘	缶3スクラバ	㉙	軟水タンク	㉚	
⑩	バドドライヤ	㉒	ブロバンポンプ	㉙	缶2排ガスブロー	㉚	軟水装置	㉛	

S₁ 供試脱水ケーキ
S₂ 乾燥機出口ケーキ
S₃ 乾留残渣

L₁ 供給原水
(下水2次処理水)
L₂ 缶1 スクラバー排
(乾燥排ガス洗浄排)
L₃ 缶2 スクラバー排
(ホイラー排ガス洗)

G₁ 乾燥機出口
G₂ 熱風炉出口
G₃ 乾留炉出口
G₄ オイラー出口
(燃焼室出口)
G₅ スクラバー出口

図 5.1 実用化研究用実験装置フローシート

表 5.2 供試スラッジ

スラッジ	A ₁	A ₂	F
処 理 場	A		F
流 入 水	家庭下水＋工場廃水（染色廃水が多い）		家庭下水＋工場廃水
スラッジ 脱 水 の フ ロ ー	初沈/余剰スラッジ →薬注 (Ca(OH) ₂ + FeCl ₃) →真空脱水	初沈/余剰スラッジ →消化 →洗浄・薬注(Ca(OH) ₂ +FeCl ₃) →真空脱水	初沈/余剰スラッジ →熱処理 →真空脱水

表 5.3 試料スラッジの分析値

ス ラ ッ ジ		A ₁	A ₂	F
項 目	単位			
強 熱 減 量	%	52.2	49.4	61.1
炭 素		21.4	22.4	33.4
水 素		4.1	4.0	5.4
ち っ 素		2.9	2.9	2.5
い お う		0.60	0.93	1.30
酸 素		27.6	23.6	19.5
塩 素		1.0	0.7	0.11
鉄		6.2	4.0	7.0
カルシウム (CaO)		26.3	17.3	1.7
高 位 発 生 量	kal/kg	2,140	2,280	3,200

⑤ 発熱量：島津製自動発熱量計による。

⑥ 溶出試験：環境庁告示 13 号（昭和 51 年 2 月 17 日改正，第 2 号）に準拠した純水による 6 時間振とう法による。

⑦ TOD：IONICS 社製 TOD 自動測定機による。

⑧ BOD：アジ化ナトリウム変法，3 点希釈法による。

⑨ 堀場製 pH メータによる。

熱分解（部分燃焼）の操作条件は，炉内温度と空気比である。ここで，炉内温度は炉内の雰囲気温度であり，炉床温度は雰囲気温度より 150～200℃低く，スラッジ温度はこの両者の間であると考えられる。空気比は，供給スラッジの理論燃焼空気量に対する比である。

第 2 節 分析結果と考察

表 5.3 によれば，生スラッジの薬注脱水ケーキ A₁ と消化スラッジの薬注脱水ケーキ A₂ は，発生源が同一処理場であり，その元素組成，性状に大きな差はない。一方，熱処理スラッジの脱水ケーキ F については，脱水助剤として無機物の添加が行なわれていないため，相対的に有機物含有率が高く，強熱減量，発熱量は A₁，A₂ よりも大きくなっている。熱処理過程においてスラッジ中の有機物は変成し，さらに一部は

可溶化するので、ケーキ中の有機物の内容は変化しているものと考えられる。

図5.2は、炉内温度による残渣の強熱減量および可燃分分解率の変化を示す。ここで、可燃分分解率は、熱

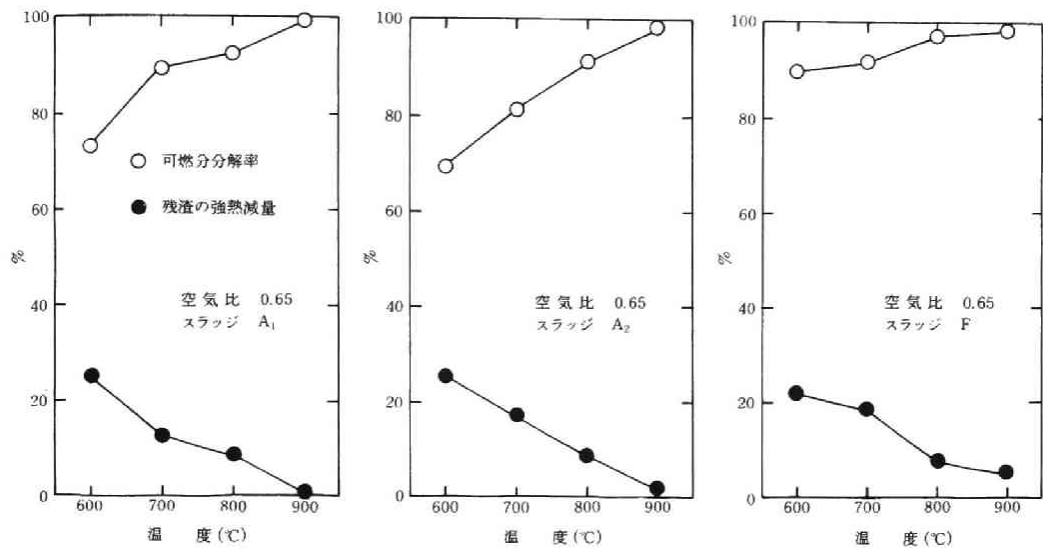


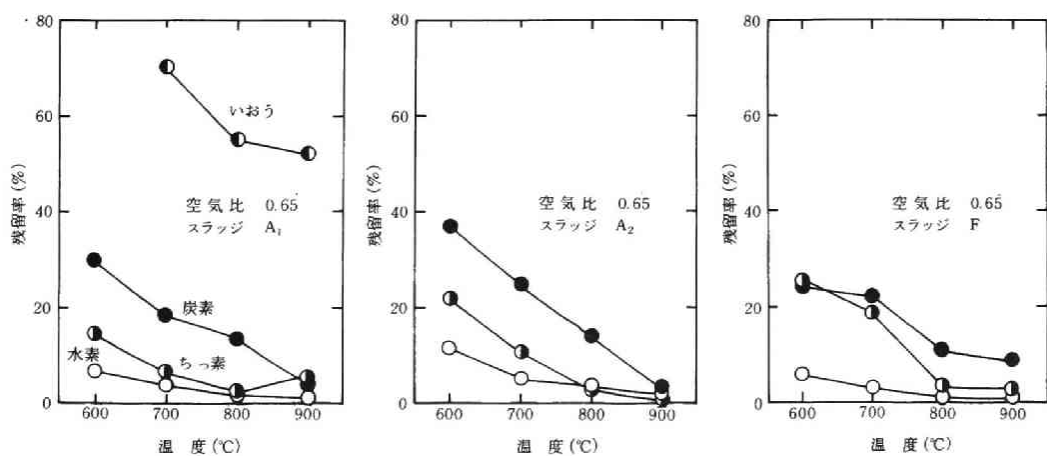
図5.2 炉内温度による強熱減量、可燃分分解率の変化

分解（部分燃焼）の前後において無機分（強熱残渣）は保存されると仮定した次式によって定義した値である。

（可燃分分解率）

$$= \left\{ 1 - \frac{\text{残渣の強熱減量}(\%)}{100 - \text{残渣の強熱減量}(\%)} \times \frac{100 - \text{乾スラッジの強熱減量}(\%)}{\text{乾スラッジの強熱減量}(\%)} \right\} \times 100 (\%) \quad (5.1)$$

図5.3には、炉内温度による残渣への炭素、水素、ちっ素、（一部、いおう）の残留率の変化を示した。



注) いおうの結果のみ4段炉のものである

図5.3 炉内温度による各元素の残留率変化

図 5.2 から分かるように、スラッジ A_1 については、600℃から 700℃にかけての強熱減量の変化が大きく、スラッジ F については 700℃から 800℃にかけての変化が大きい。一方、スラッジ A_2 については、温度に対しほぼ直線的な変化となった。スラッジ中の有機物は、消化過程や熱処理過程で変成を受ける。熱処理スラッジ F の低温における可燃分分解率は他の薬注スラッジ (A_1 , A_2) にくらべ明らかに高く、スラッジ中の有機物の一部が熱処理過程で、低温で熱分解されやすい物質に変成していることが考えられる。 A_1 と A_2 を比較すると、600～700℃では可燃分分解率が消化スラッジである A_2 において低い。このことから、消化過程でスラッジ中の有機物質が変成し一部が可溶化するために、消化スラッジ中に残留する有機物が低温で熱分解しにくいものになっているということが考えられる。図 5.3 によれば、温度の上昇に伴い残渣中に残留する炭素、水素、ちっ素の残留率が低下していく様子がわかるが、その低下の様相はスラッジの質によって変化している。ちっ素の残留率は 600～700℃で熱処理スラッジ F において高く、ついで消化スラッジ A_2 が高い。このことは、熱処理あるいは消化過程において低温で熱分解されにくいちっ素分がウエイトとして大きくなるような可溶化が進行していることを示すものと考えられる。炭素は熱処理スラッジの方が低温で熱分解されやすい形となっている。600～900℃の間をとおしてみると炭素の残留率の変化は薬注前処理を受けているがどうか大きく左右されている。すなわち、薬注脱水スラッジである A_1 , A_2 については、温度の上昇とともにほぼ直線的に残留率の低下が起こり、900℃においてほぼ分解が完了しているが、熱処理脱水スラッジ F の場合は 600～800℃の間で他のスラッジよりもすみやかに分解が進んでいるにもかかわらず、それ以上の温度になっても分解はほとんど進行していない。これは、脱水助剤として添加されているカルシウムの触媒作用がその主因をなしているものと考えられる。700～800℃付近で残留する炭素の大半は固定炭素と考えられるが、この実験条件（部分燃焼）の場合、酸素が固相中に拡散していくことは少なく、固定炭素の直接的酸化は少ない。一方、水性ガス反応は通常 1,000℃以上で起こるが、アルカリ金属やアルカリ土類金属が共存する場合にはより低い温度でも起こるとされている。そして、このことはベンチスケールでの実験（第 3 章）においてもすでに確かめてあることである。これらのことから、多量のカルシウムが共存するスラッジ A_1 , A_2 では 800～900℃にかけて固定炭素の分解が起こり炭素残留率が低下しているのに対して、カルシウムの少ないスラッジ F ではこのような固定炭素の分解が起こらないのであると考えられる。いおうの残留については、薬注スラッジ A_1 のみ分析したが、900℃で約 50%が残留している。いおうの残留率もカルシウムとの関係が深いので、熱処理スラッジでは異なった結果になるものと考えられる。

つぎに、空気比の差による残渣の強熱減量、可燃分分解率の変化を図 5.4 に、残渣中の炭素、水素、ちっ素の残留率の変化を図 5.5 に示した。空気比の増大とともに、残渣の強熱減量、炭素、水素、ちっ素の残留率は低下し、可燃分分解率は高くなっていく。これは、空気比の増大に伴って気相での酸化反応が進行し（部分燃焼率の増大）、熱分解生成物の分圧が低下することにより固相での熱分解反応が促進されること、および、全体の反応に占める割合は少ないが、酸素の固相への拡散により有機物の酸化・分解が進行するためであると考えられる。スラッジ A_1 では、空気比 0.9 を越えるあたりでほぼ可燃分の分解が完了しているのに対し、スラッジ A_2 では空気比 1.0 を越えても未だ分解が完了せずに行進している。これは、先にも述べたように、消化過程においてより安定な有機物にウエイトがかかってスラッジ中に有機物が存

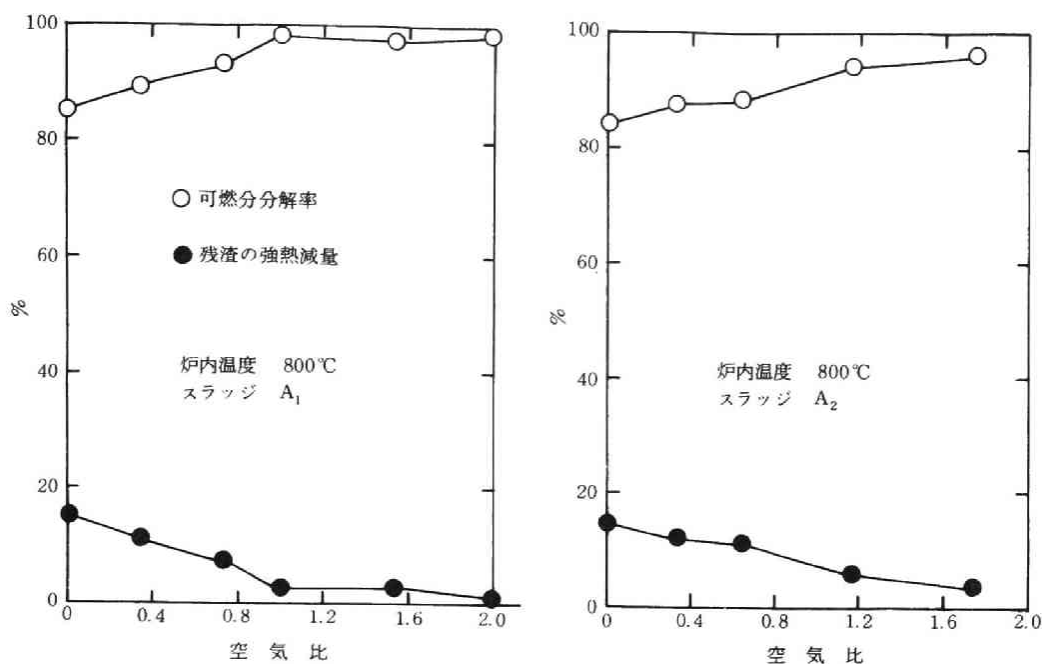


図 5.4 空気比による強熱減量，可燃分分解率の変化

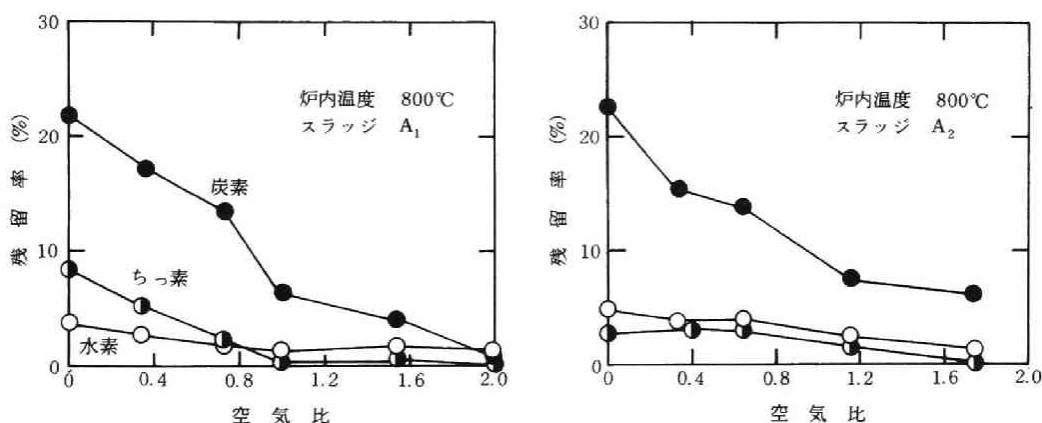


図 5.5 空気比による元素の残留率変化

在しているからであろう。

多段炉における部分燃焼の進行の様子をみるために、4 段炉を用いて部分燃焼した際に、各段から試料を取り出し発熱量を測定した結果が表 5.4 である。試料を取り出した時に直ちに反応の進行を止めることは困難であり、試料取り出し後も若干反応が進行していると考えられるので、炉内ではこの値より高い値となっているであろう。

つぎに、残渣の溶出液の TOD, BOD₅ を示したのが図 5.6

表 5.4 各段での分解の進行

	発熱量 (kcal/kg)
供試脱水ケーキ	2,900
2 段 目	990
3 段 目	80
4 段 目	0

試料スラッジ A₁, 900°C, 空気比=0.6

および図 5.7 である。ベンチスケールでの実験で 800℃ の条件で焼却を行なった場合の残渣の溶出液の

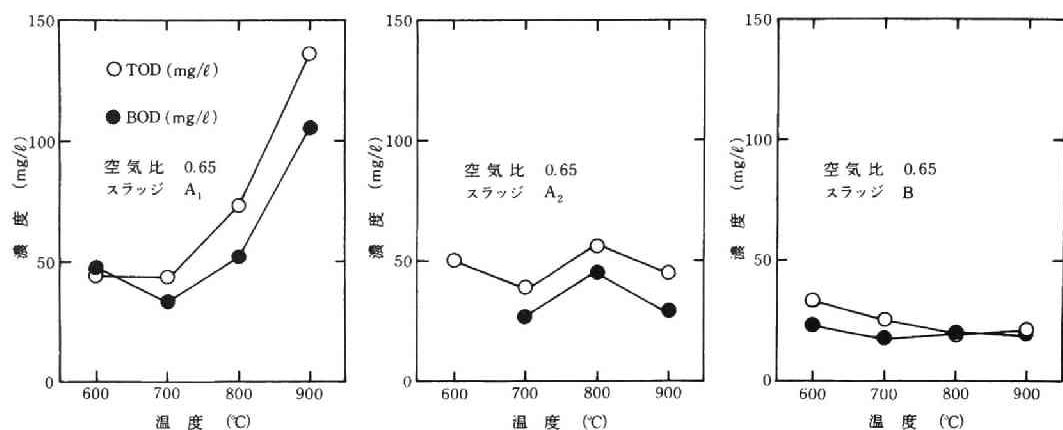


図 5.6 残渣溶出液の TOD, BOD

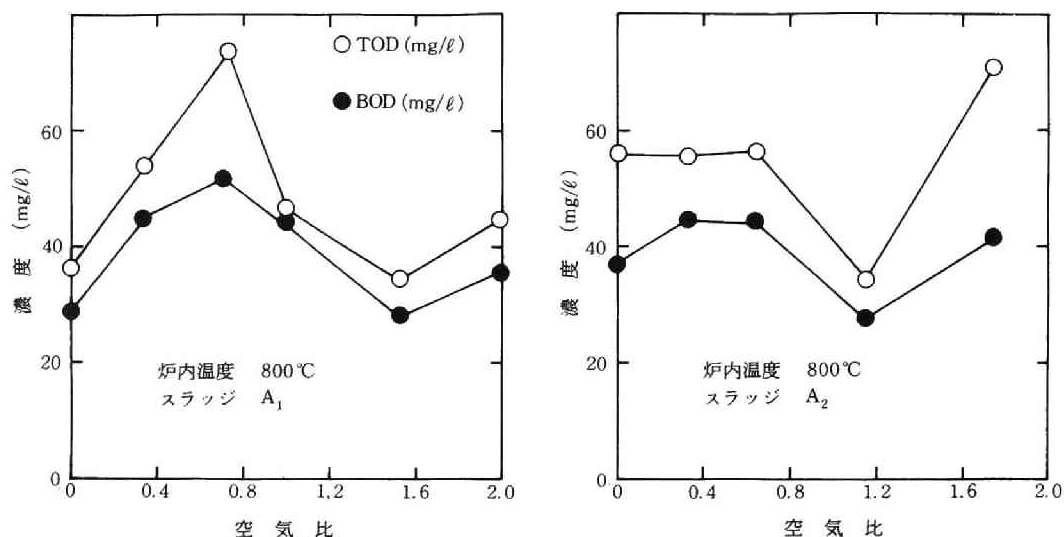


図 5.7 残渣溶出液の TOD, BOD

TOD 値は 10 mg/l 以下であった。⁶⁾ したがって、部分燃焼を行なった場合の残渣の溶出液の TOD および BOD 値は焼却の場合にくらべ大きな値となることがわかる。しかし、先に述べたように、部分燃焼によっても有機物の分解はほぼ完了していると考えられること、たとえば図 5.6 のスラッジ A₁ の結果にみられるように、温度の上昇（可燃分分解率の上昇）とともに TOD, BOD 値が上昇しているなどのことから、この TOD, BOD が残渣の有機物によるものとするのは無理である。実際、溶出液の TOC を分析した結果は低い。⁷⁾ 部分燃焼は還元雰囲気となるために、残渣中に還元性物質が残る、そのために溶出液の TOD, BOD が高くなるものと考えられる。実際溶出液の Fe^{+2} , Fe^{+3} , S^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, SO_3^{-2} を分析した結果では、 $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ が多量に含まれ、これが TOD を測定する際にすべて SO_4^{-2} にまで酸化されるとす

すればTODの分析値と一致することが示された。²⁾したがって、いおうが多く含まれるスラッジではとくに溶出液のTODやBODは高くなる。この $S_2O_3^{2-}$ の生成に及ぼす温度、空気比、共存成分の影響は未だ明らかではない。

残渣の溶出液のpHを示したのが図5.8である。カルシウムの少ないスラッジFの残渣では、温度の影響は少なくpH=8前後であるのに対し、カルシウムの多いスラッジ A_1 、 A_2 では温度上昇とともに高くなる

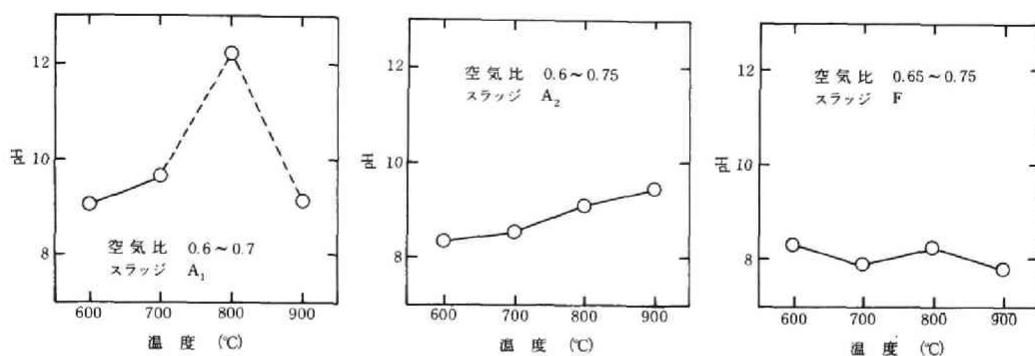


図 5.8 残渣溶出液のpH

傾向を示し、pH値も高い。 A_1 、 A_2 の残渣のpHが高くなるのは明らかにカルシウムの影響によるものであり、温度上昇によってpH値が上昇する傾向にあるのは、低温で $CaCO_3$ が、高温で CaO が安定化合物形態となるからであろう(第2章図2.33)。

参 考 文 献

- 1) 平岡正勝, 笠倉忠夫, 成瀬勝, 馬島剛, 原真一; “下水汚泥の乾燥-熱分解操作に関する研究”, 下水道協会誌, 13, No.143, 21 (1976)
- 2) T. Majima, T. Kasakura, M. Naruse, M. Hiraoka; “Studies on Pyrolysis Process of Sewage Sludge”, IAWPR-8th Int. Conf., Prog. Wat. Tech., 9, 381 (1977)
- 3) 平岡研究室; 「下水汚泥の処理処分対策研究(昭和51年度報告書)」(1977)
- 4) 日本碍子(株); 「多段式焼却炉を用いた下水汚泥の乾留法に関する研究」(1977)
- 5) 大宮一夫; “燃焼工学的にみた下水スラッジ”, 下水道協会誌, 5, No.44, 16 (1968)
- 6) 平岡研究室; 「下水汚泥の処理処分対策研究(昭和50年度報告書)」(1976)
- 7) 日本碍子(株); 技術資料(私信)

第6章 まとめと今後の課題

有機性スラッジの焼却法に伴う種々の問題点を、

- ① 排ガス量が大であること
 - ② 重金属の揮散が起ること
 - ③ 焼却灰からの重金属とくに6価クロムの溶出が起ること
 - ④ 排ガス中に有害ガスが含まれること、とくに処理の困難なちっ素酸化物が生成すること、および、二次燃焼が完全でない場合には、アンモニアやシアン化水素が排ガス中に含まれること
- に集約してとらえ、それらの原因についての解明を試み、その対策の1つとして、熱分解——焼却法（二段燃焼法）を提案し、その有効性を示した。

有害物質の挙動を解明することを試みた第2章においては、炉内で起こる現象を究明する手段として化学平衡熱力学を利用した。その結果は定量的なものを与えてくれるものではないが、定性的には実りある結論を与えてくれ、それらは焼却法の改善方向を示すのに十分なものであった。第3章においては、焼却法の基礎となるにもかかわらず従来解明がなされていなかったスラッジの熱分解特性について実験的検討を加えた。このなかで、とくにスラッジ中のちっ素から生じるアンモニアとシアン化水素に関する実験結果は、焼却によるちっ素酸化物の生成過程ならびにその抑制方法を考察する上で重要な役割を果たした。第4章において、問題解決の方向として熱分解——焼却法（二段燃焼法）を提案し、それを実プラントにおいて確かめた。第5章において、この方法の実プラントへの適用例を紹介し、同時に残渣の評価に関する実験を行なった結果を述べた。残渣の評価は後述する今後の課題に直接つながるものとなった。

以上の研究成果の中から重要な諸点を以下に示す。

- ① 熱的操作によるスラッジからの重金属の揮散を支配する因子は温度条件であって、雰囲気条件（熱分解か焼却か）は大きな因子ではない。
- ② 重金属の揮散は、操作温度が高くなるほど大きくなるので、揮散防止のためには、雰囲気を変えるよりも、操作温度を低下させることが重要である。
- ③ 重金属の揮散が大きく、注意を要する元素の代表的なものは、水銀、カドミウム、鉛である。
- ④ 重金属の揮散現象を金属の沸点にもとづいて説明することは困難である。
- ⑤ 重金属の揮散を説明するのに重要な因子となるのは、雰囲気中の塩化水素濃度である。
- ⑥ ⑤に関する考察から重金属の揮散現象を図2.31のようにモデル化し説明することができる。
- ⑦ 金属の塩化物と酸化物の熱化学的性質を考察することにより、ダスト中の重金属は塩化物として存在しやすいことが分かり、したがって、焼却灰にくらべダスト中の重金属が溶出しやすいという経験的事実を理論的に説明できた。
- ⑧ 以上のことから、重金属の揮散を防止するためには、スラッジ中の重金属含有量を低くすることはもちろんであるが、熱的操作の操作温度を低くすること、塩化水素の発生を防止することが有効である。

なお、集じん方法、ガス洗浄方法の改善が今後検討されねばならないだろう。

- ⑨ 熱分解法による還元性雰囲気によってスラッジ中の6価クロムの生成は防止でき(実際には、6価クロムの3価への還元もできる)、カルシウム存在下でも焼却灰からの6価クロムの溶出は防げる。この具体的プロセスとして熱分解——焼却法(二段焼却法)は有効である。
- ⑩ いおうと塩素がいおう酸化物および塩化水素として排ガスに含まれる割合はスラッジ中のアルカリ金属、アルカリ土類金属の量に関係し、これらの含有量が多ければ、いおう酸化物や塩化水素の生成は抑制される。
- ⑪ スラッジの熱分解によってスラッジ中のちっ素は分解されてアンモニア、シアン化水素を生成する。
- ⑫ したがって、不完全なスラッジ焼却ではアンモニア、シアン化水素が排ガス中に含まれる。
- ⑬ アンモニア、シアン化水素はちっ素酸化物の生成と抑制に重要な役割を果たし、これらのものの制御によってちっ素酸化物を抑制することが可能である。この制御を行なう具体的プロセスとして熱分解——焼却法(二段燃焼法)は有効である。
- ⑭ 熱分解——焼却法(二段燃焼法)によってもスラッジ中の有機物の分解は十分に行ない得る。その際、固定炭素のガス化には水蒸気が重要な役割を果たす(水性ガス反応)。この水性ガス反応はスラッジ中のカルシウムが触媒として働くために低温度(700～900℃)でも起こる。
- ⑮ 熱分解あるいは熱分解——焼却法(二次燃焼)による残渣の溶出液はTOD(あるいはBOD)が高くなるが、これは有機物の残留によるものではなく、スラッジ中のいおう分の不完全な酸化にもとづくものと考えられる。

熱分解——焼却法(二段燃焼法)は、排ガス量の減少、ちっ素酸化物の抑制、6価クロム生成の抑制にとって有効であるが、その実現にとって炉形式は本質的な問題ではない。すなわち、本稿では多段炉を用いて実験を行なっているが、流動層炉、キルン炉、シャフト炉であっても本質的な相違はない。要するところは、雰囲気と温度の制御であり、それをうまく行なえるものであればよい。その点をとくに第4章第3節において述べた。上述の結果は定性的な方向を明確に与えているものではあるが、具体的な設計数値を与えるほどに定量化されたものではない。その方向を実現するに最も合理的な炉形式、設計方法が今後確立されねばならないだろう。

重金属の揮散の点からみれば、従来の集じん方法、ガス洗浄方法は再検討される必要があると考えられる。現状はばいじん捕集、有害ガス除去という目的で設計・運転がなされているからである。金属の(とくに金属塩化物の)ヒュームの捕集のためには新しい設計思想・方法が必要と考えられるからである。

熱分解——焼却法(二段燃焼法)の残渣は、従来の焼却灰の評価方法で評価し切れない面をもっている。たとえば、熱分解残渣では、各元素が完全な酸化状態に至っていないために、強熱減量測定によって空気中の酸素を固定し重量が増加する(強熱減量値が負になる)というような現象を起こす。また、いおうの多いスラッジでは、残渣中でいおうが $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の形になり、溶出液のTOD、BOD値を高める。したがって、有機物汚染の評価ができないという結果をもたらせる。このような現象をより定量的に解明し、熱分解残渣の評価法(クライテリア)を確立する必要があるだろう。

第Ⅱ編 無機性スラッジの処理と有害物質の挙動

緒 言

一定のか所から集中的に発生する無機性スラッジの代表的なものである上水スラッジや工業用水スラッジは、通常とくに有害な物質を含むことはなく、脱水・埋立処分が行なわれることが一般的である。これに対して、生産工程の廃水処理プロセスから排出される無機性スラッジは、例外なく重金属等の有害物質を含有しており、これの処理・処分がおろそかにされると、水系汚染、土壌汚染の二次公害問題を引き起こす。そこで、これらの有害物質を含むスラッジは、昭和45年以来、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」によって規制を受けることとなった。^{1,2)} これに対応して、有害物質含有スラッジの処理プロセスの検討が各方面よりなされてきた。有害スラッジの処理方法はいずれも有害物質の難溶化処理を目的としたものであり、①焼結法、②コンクリート固化法、③アスファルト固化法、④プラスチック熔融固化法がある。いずれの方法にも一長一短があり、決定的なものはない。上記のような安定化に対し、重金属を回収・資源化し、資源サイクルの中に閉じこめることも考えられており、一部では実施されている。このリサイクル型として、めっきスラッジの山元還元がある。これは、スラッジ中の重金属をもとの鉱山において回収し、再び原料として使用しようとするものである。しかし、これは生産活動の原料として直接使用されるので、質的な制限があり、また一方、地理的な条件もあるので汎用システムとして考えることはできない。この他にも還元熔融による方法や、廃水段階で分別沈殿、イオン交換、浸透膜を利用した重金属回収などリサイクル型の研究開発は盛んであるが、回収が引き合わないものについては、今後も難溶化処理の方法がとられざるを得ないと考えられる。本編では、難溶化処理法のうち、焼結法、コンクリート固化法について筆者が研究を進めてきた成果について述べる。

参 考 文 献

- 1) 平岡正勝，武田信生；“重金属その他有害物質を含む汚泥の処理（その1）”，環境技術，3，No 6，409（1974）
- 2) 平岡正勝，武田信生；“重金属その他有害物質を含む汚泥の処理（その2）”，環境技術，3，No 10，727（1974）

第1章 無機性スラッジの焼結処理^{1, 2)}

上水スラッジ処理や下水スラッジの焼却の際、上水スラッジあるいは下水スラッジ焼却灰を焼結し、klinker状として排出し、その際得られる焼結物を骨材やレンガ等として有効に利用しようとする試みは多くの人々によって検討されてきている。^{3~11)} しかしながら、焼結処理による固化によって有害な重金属を固定しようという着想にもとづく研究の歴史は浅い。^{12~24)}

焼結とは、粉末またはその成形体が、その融点以下の温度で互いに凝着して、凝集固体にうつり変わる工程である。粉末粒子はそれによって機械的強度をもった、また幾分の多孔質の塊状になる。その結果、粉末成形体にはつぎのような形態的变化が起こるといわれる。²⁵⁾ すなわち、①長さおよび体積の収縮、②密度の増加と空孔率の減少、③連続した空孔から独立した球状の空孔への変化、④再結晶化と結晶の成長、である。また、2種以上の粉末混合物の場合には、焼結と同時に化学反応や合金化が起こるとか、またある場合(たとえば、鉄と銅、銅とすずなど)には一時的に液相ができて凝着効果を増し合金化が促進される。このような現象を利用して、スラッジから機械的強度が大きな固化体を得ると同時にその結晶構造の中に有害な重金属元素を取り込むことによって重金属の溶出を防止しようとするわけである。焼結に最も影響する因子は温度と時間である。さらにそのほか、粉末の表面と内部の物性、大きさ、形状、成形圧力、雰囲気などにも影響を受ける。これらの因子をそれぞれ系統的に調べることは非常に困難であり、焼結現象を完全に説明する理論はまだないといわれる。²⁵⁾ スラッジの焼結処理によって重金属の溶出を防止しようとする場合には、焼結の温度や時間、あるいはスラッジ成分等によって重金属の溶出量がどのように変わるかを検討しておく必要がある。また、重金属の中には第1編で指摘したように高温操作によって揮散してしまうものがあるので、できるだけ低温で効果が上がるようにする工夫が必要である。これは熱経済のうえからも重要なことである。

第1節 下水スラッジ焼却灰の焼結実験

下水スラッジ焼却灰の焼結を実プラント規模で行なっている例は少数ながら見受けられる。^{3~5)} また、北村^{7, 8)} は、焼結法によって焼却灰から軽量骨材やレンガを製造するプロセスについて詳しく検討を加えている。ここでは、まず、下水スラッジ焼却灰を焼結する際の処理温度、時間等について検討した結果を述べる。

1.1 下水スラッジ焼却灰のみの場合

(1) 実験方法

A 下水処理場のスラッジ焼却灰を乳ばちで粉碎し、適当な量の水を加えて成型しやすくし、直径30mmの球を成型器にて成型し、105～110℃にて乾燥した(乾燥重量は12.5～14.5g)。この球を蒸発皿にのせて、シリコニット発熱体をもった電気炉中に入れ、室温から昇温し所定の温度とし、所定の保持時間の後自然放冷した。焼結物を観察した後、物理的性状を測定し、焼結による重量の減少、線収縮率、吸水率、

かさ比重、見掛け比重を求めた。また、試料とした焼却灰は、耐火レンガの化学分析方法（JIS-R2212）によって成分分析を行なった。

(2) 実験結果と考察

試料として用いたスラッジ焼却灰の分析結果を表 1.1 に示す。この結果によると、北村が用いた試料にくらべ、シリカ、酸化カルシウムが少なく、酸化鉄が多いのが特徴的である。

焼結した球の観察結果は以下のとおりである。一般的に、処理温度が高くなるにしたがって、また、保持時間が長くなるほど硬質の焼結物を得た。また、焼結後の球の直径も小さくなり、線収縮率の増大が認められた。焼結条件のきびしいもの（温度が高く保持時間が長い）ほど焼結物の色は茶色

表 1.1 焼却灰の成分

成 分	A 下水処理場	海老江処理場 (北村)
SiO ₂	23.6	32.49
CaO	19.3	31.35
Fe ₂ O ₃	11.3	6.66
MgO	8.1	0.83
Al ₂ O ₃	7.6	10.96
MnO ₂	1.7	—
強熱減量	4.4	13.86
そ の 他	24.0	3.85

く、あめ状となり、焼結が十分でないと思われるものは、黄土色で表面がくずれやすい球となった。中間的な焼結状態のものでは茶色のはん点が随所に見られた。1,166℃では、試料球は熔融し、茶色のあめ状となり、1,125℃では黄土色で非常にもろく、くずれやすかった。保持時間については、中間的な温度である 1,135℃では保持時間が 0 分から 30 分にまで伸びると顕著な変化が認められたが、30 分から 60 分に伸びてもほとんど変化はなかった。1,125℃では、保持時間を長くとも焼結状態も良くなった。1,125℃で保持時間 30 分のは、1,135℃で保持時間 15 分のもとはほとんど同様の焼結状態であった。また、1,107℃では保持時間を 60 分ととも焼結できなかった。結局、焼結のためには、ある温度以上の条件が必要であり、また、保持時間をとると焼結状態は良くなるが、必要以上にとっても焼結状態を改善することはできないことがわかった。

つぎに、焼結による物理的性状の変化についてみる。処理温度（保持時間はいずれも 0 分）と線収縮率の関係を示したのが図 1.1 である。この図によれば、焼結可能な操作温度範囲、すなわち、焼結物がもろくくずれることがない温度から、あめ状となって変形することがないような範囲においては、両者にほぼ直線的な関係を認めることができる。つぎに、保持時間と線収縮率の関係を見たのが図 1.2 であるが、これによれば、ある保持時間までは収縮率は増加するが、それ以上の保持時間をとっても線収縮率の増加は認められない。1,135℃では、保持時間を 30 分以上ととも線収縮率がほとんど変化しないという結果は焼結物の観察結果ともよく一致している。

処理温度とかさ比重および見掛け比重との関係は図 1.3 に示したが、この図から、処理温度の上昇とともにかさ比重は増加し、見掛け比重は減少する。前者は焼結による収縮に、後者は焼結による空孔変化によるものと考えられる。かさ比重は処理温度の上昇に伴ってほぼ直線的に増大しているが、見掛け比重は 1,150℃付近まではゆるやかに減少し、この点をすぎると減少率は大きくなる。これは、焼結の進行に伴って連続した空孔が独立した球状の空孔に変化するとともに、表面が密化したためと考えられる。

処理温度と吸水率の関係は図 1.4 に示すとおりである。この関係から上記の空孔の問題が論じられるはず

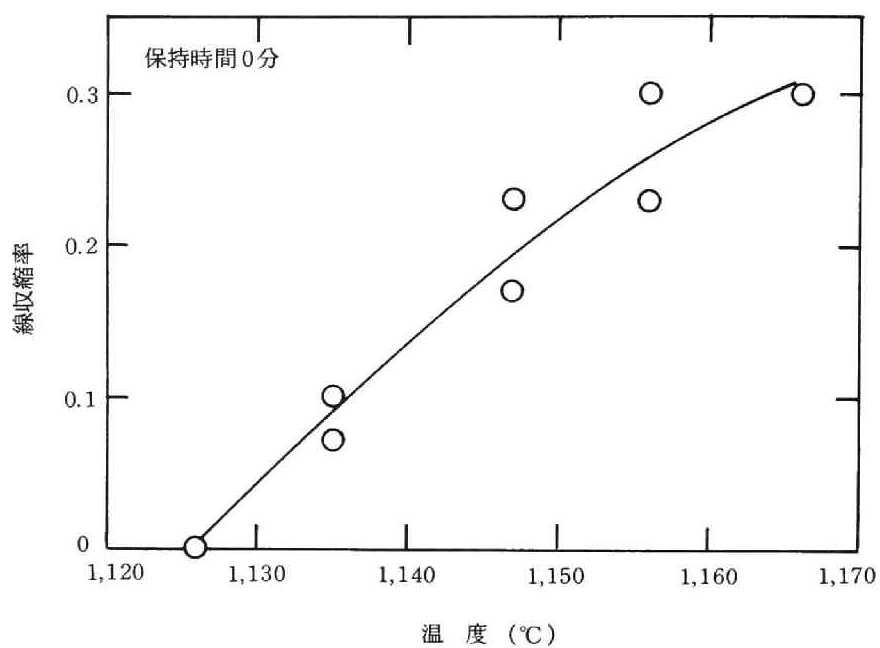


図 1.1 処理温度と線収縮率

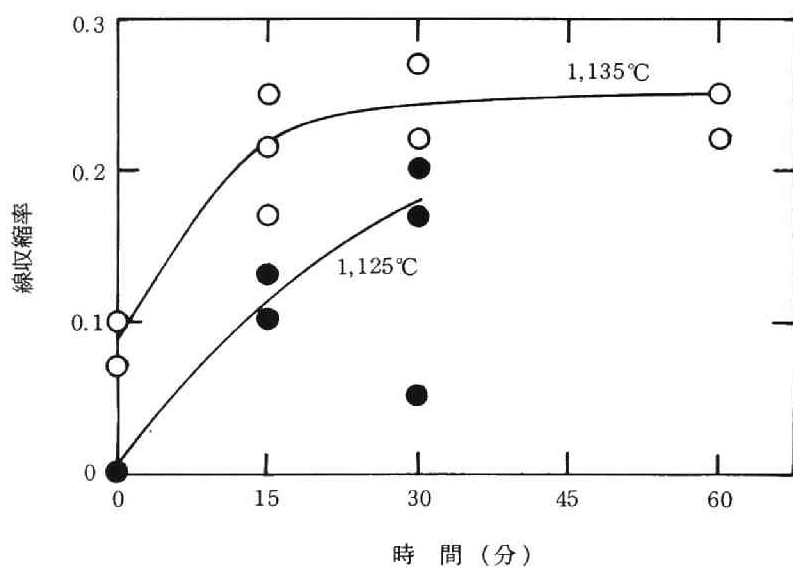


図 1.2 保持時間と線収縮率

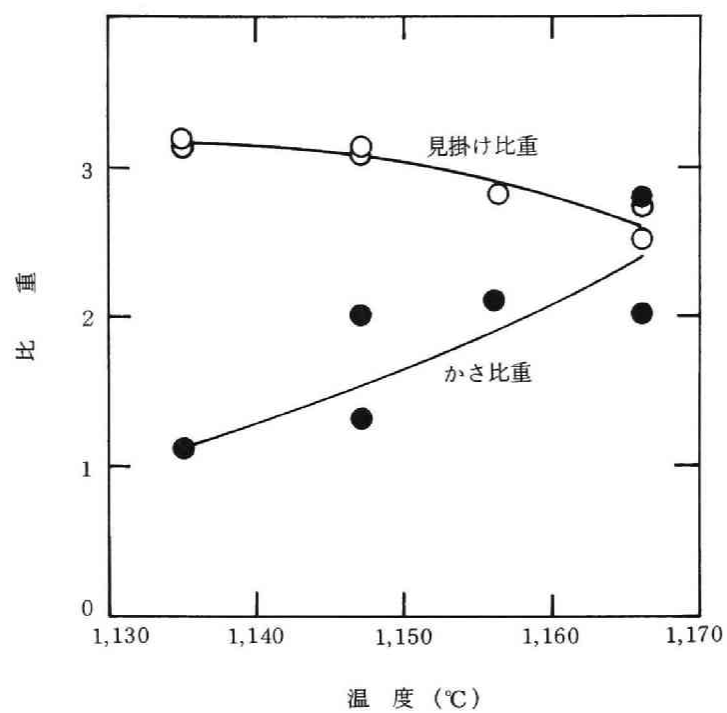


図 1.3 処理温度と比重

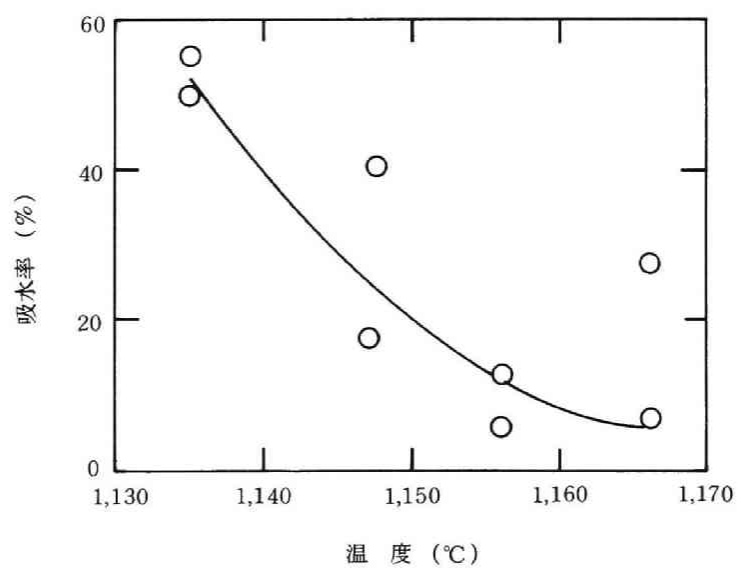


図 1.4 処理温度と吸水率

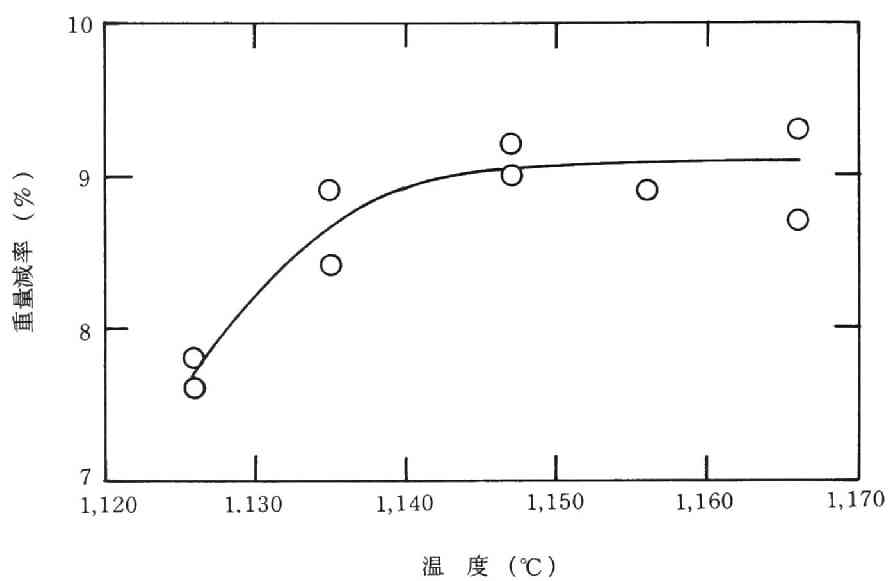


図 1.5 処理温度と重量減率

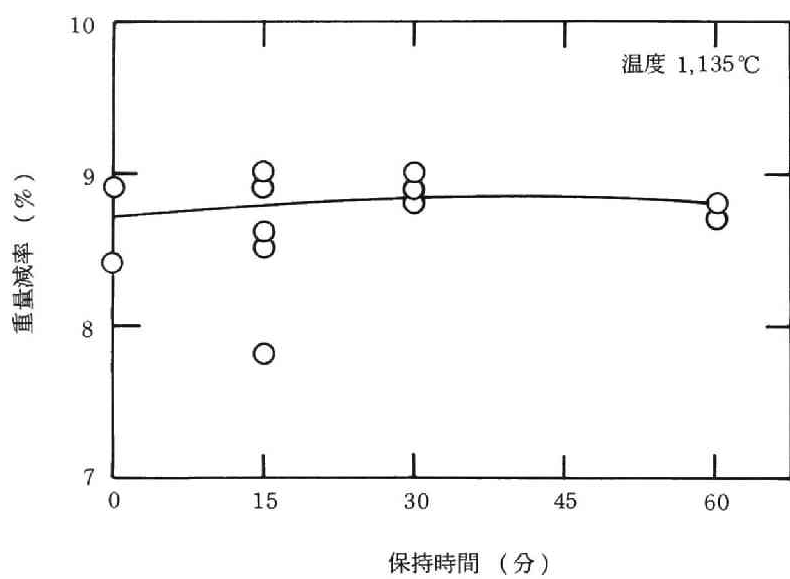


図 1.6 保持時間と重量減率

であるが、実験データが少ない上にばらつきがあるため明確なことはいえない。ただ、処理温度の上昇とともに吸水率が減少する傾向が認められる。

試料の乾燥重量に対する、焼結による重量の減少（高温による無機物の揮散によると考えられる）割合を重量減率と呼ぶことにし、処理温度と重量減率の関係を示したのが図 1.5 である。処理温度の上昇に伴って重量減率も大きくなるが、1,145℃以上になると、ほとんどその量は変化しなくなる。したがって、この程度の温度で揮散してしまう分には限界があり、その量は約 10% であることがわかる。また、保持時間による影響は、図 1.6 に示したようにほとんど認められなかった。

以上から、焼結による物理的性状の変化は、かなり明確に現われることが分かった。すなわち、線収縮率やかさ比重は、処理温度の上昇とともにほぼ直線的に増大する。また、見掛け比重は一定温度以上になると急激に減少し、重量減率は一定温度以上になると飽和値となる傾向がある。そして、それらの変化点はほぼ同一の温度で現われる。また、保持時間の影響は、収縮率についてはかなり明確に現われるが、重量減率にはあまり現われない。

1.2 下水スラッジ焼却灰に添加物を加えた場合

下水スラッジ焼却灰にクレイ・ダスト、ろう石鉱内スラッジを混合して焼結した実験およびクレイ・ダストとポリスチレンを添加して焼結した実験について述べる。

(1) 実験方法

適当な混合比で混合した材料を手でまるめて、直径 12 ～ 15 mm の大きさにし、乾燥器で乾燥した後、電気炉に入れ昇温した。焼結した試料球は平均粒径、かさ比重、強度および吸水率を測定し、配合比および処理条件とこれら性質との関係を調べた。強度は、球に一軸圧縮力を加え、破壊した時の力で示した。したがって、単位は kg/Ball である。クレイ・ダストはクレイ生産工程における廃水スラッジで、これをフィルタープレスしたものをさらに乾燥して使用した。このクレイ・ダストの成分は表 1.2 に示したものである。

表 1.2 クレイ・ダストの成分

	百 分 率
SiO ₂	75
Al ₂ O ₃	15 ～ 18
Fe ₂ O ₃	0.5
CaO	2 ～ 3

(2) 下水スラッジ焼却灰にクレイ・ダスト、ろう石鉱内スラッジを混合した場合の結果と考察

種々の混合比で焼却灰とクレイ・ダストあるいはろう石鉱内スラッジを混ぜた試料球を作成し、焼結処理した。これらの結果得られた焼結物の性状を見るために、配合比、かさ比重、強度、および吸水率を一覧表にして示したのが表 1.3 である。まず、下水スラッジ焼却灰のみについて、1,100℃、120 分および 1,300℃、0 分の 2 条件で処理したが、前者の条件で得た焼結物は、手ですぐにこわれる物であって焼結できていなかった。一方、後者の条件では、焼結物は熔融して炉内レンガにガラス質となって固着していた。つぎに、種々の配合比、処理条件で処理を行なった結果をみると、まず、下水スラッジ焼却灰：クレイ・ダスト＝1：1.15 の配合比では、1,200℃で熔融の状態になっている。これは、この温度では、北村の実験¹⁾ではどのような配合比でも熔融の状態が生じていないのと対照的である。これは、焼却灰、クレイ・ダストの成分が北村の場合と異なっているからである。本実験では、クレイ・ダストの量を増していくにしたがって熔融の起こる温度が高くなっていることが注目される。これは、クレイ・ダストを加えたことによってシリカ分が増大し融点が上がった結果である。つぎに、かさ比重に注目すると、配合比 1：

表 1.3 焼結物の性状

No	配 合 比		処理温度 (℃)	保持時間 (分)	平均直径 (mm)	かさ比重 (-)	強 度 (kg/Ball)	吸 水 率 (%)
	焼却灰	クレイ・ ダスト						
1	1	0	1,100	120	12.8	1.09	0	—
2	1	0	1,300	0	熔 融			
3	1	1.15	1,150	20	13.1	1.36	7	36.9
4	1	1.15	1,200	30	熔 融			
5	1	1.15	1,300	30	"			
6	1	1.46	1,100	0	13.2	1.04	3	—
7	1	1.46	1,150	20	11.5	1.51	3	—
8	1	1.46	1,200	30	11.5	1.83	40	—
9	1	2	1,150	20	12.9	1.38	10	41.9
10	1	2	1,200	30	12.5	1.48	83	6.3
11	1	2	1,200	30	11.0	1.44	87	10.0
12	1	2	1,250	30	熔 融			
13	1	2	1,300	30	"			
14	1	3	1,150	20	13.2	1.46	20	85.5
15	1	3	1,200	30	12.1	1.62	70	15.3
16	1	3	1,200	30	12.1	1.52	28	14.3
17	1	3	1,250	30	12.3	1.24	100以上	8.3
18	1	3	1,300	30	熔 融			
19	1	(ろう石) 1.15	1,200	30	9.0	2.47	30	—

1.46～1：2については、処理温度の上昇によって増大していることが認められる。配合比が1：3になるとこの傾向はなく、むしろ処理温度の上昇によって減少する気配さえうかがわれる。これは、前者においては、焼結による収縮が大きく影響しているのに比し、後者では、内部での発泡が効いているためと考えられる。

強度および吸水率についてみると、同一の配合条件では、処理温度が高くなるにつれて強度は増し、吸水率は減少している。したがって、強度が大きく吸水率の低い焼結物を得るためには、熔融しない程度に高温である方がよいことがわかる。焼結物を軽量骨材として利用することを考えると、1,150℃までの処理温度のときは、いずれの配合比の物についても強度は弱く、吸水率が大きく適当とはいえない。つぎに、1,200℃における配合比1：2および1：3の物では、強度も大きく、とくに、1：2の配合比の物は内部発泡が生じ、ガラス化が起こって、1：3の物よりも高い強度と低い吸水率を示している。また、1,250℃では、配合比1：3の物が100kg/Ball以上の強度と8.3%の吸水率で、これも優秀な性質となっている。

クレイ・ダストの代わりに、ろう石鉾内スラッジを配合した物は、表 2.3 に示したとおり1点の条件でしか実験を行っていないので考察はできない。

以上のように、下水スラッジ焼却灰とクレイ・ダストを混合した試料によって、その配合比と処理温度、

焼結物の性質を検討したが、クレイ・ダスト（すなわちシリカ分）の割合を増し、処理温度を高くした結果、強度の大きい、吸水率の低い焼結物を得ることができることがわかった。

(3) 下水スラッジ焼却灰＋クレイ・ダストにポリスチレンを加えた場合の結果と考察

焼結物の有効利用を考えた場合、その1つに軽量骨材としての利用がある。この場合、かさ比重を小さくしなければならないので、焼却灰：クレイ・ダスト＝1：2の混合物に、さらにポリスチレンの粉末5%、10%をそれぞれ添加して焼結する実験を行なった。この結果得た焼結物の性状について示したのが表1.4である。この表より、1,250℃では(2)で示したポリスチレンを添加しない、焼却灰：クレイ・ダスト

表1.4 焼結物の性状

No.	配 合 比			処理温度 (℃)	保持時間 (分)	平均直径 (mm)	かさ比重 (-)	強 度 (kg/Ball)	吸 水 率 (%)
	焼却灰	クレイ・ ダスト	ポリス チレン						
20	1	2	5%	1,200	30	11.4	1.06	22	58
21	1	2	5%	1,250	30	熔 融			
22	1	2	10%	1,200	20	11.9	1.14	40	58
23	1	2	10%	1,250	20	熔 融			

＝1：2の場合と同様に熔融してしまっている。また、はじめの目的であった、かさ比重を小さくすることにはなったが、一方、強度の点では、ポリスチレンを加えない場合よりも劣ったものとなっており、また、吸水率も上がり、58%となっている。観察によれば、ポリスチレンが熱分解しガス化した空孔がたくさんあり、かさ比重の低下をもたらしているが、強度や吸水率の点で劣った焼結物が得られたものと考えられる。色調は、ポリスチレンを添加したものは薄茶色であったが、添加しないものは黒茶色であった。このように、所期の目的に反して、性能の悪い焼結物を得る結果となった。

第2節 低温固化実験

有害金属などを含むスラッジに熱を加えて処理する場合には、高温では金属が揮散する性質があるため、できるだけ低温で処理することが望ましいと考えられる。そのためには、有効な添加剤を添加することによって、低い温度条件で必要な強度、吸水率等が得られるようにすべきである。そこで、添加剤として、リグニン水溶液や熱可塑性プラスチックを選んで加温・固化処理する実験を試みた。リグニンはパルプ廃水中にリグニン酸ソーダとして多量に含まれること、また、熱可塑性プラスチックは廃棄物としては厄介なものであり、これが添加剤として使用できるとすれば一石二鳥の処理となるからである。

(1) 下水スラッジ焼却灰にリグニン水溶液を添加した場合の実験結果と考察

リグニン水溶液を下水スラッジ焼却灰に添加して、500℃、600℃の温度で処理した。この結果得られた固化体の性状を表1.5に示す。この表から分かるように、リグニンの添加量による影響はあまり認められない。また、強度は前節に示した焼結の場合とくらべて非常に小さく、吸水率も大きい。吸水率は500℃よりも600℃の方がいくぶん低くなっているが、いずれにせよ、その絶対値は大きい。以上のことから、

表 1.5 固化体の性状

No	配 合 比			処理温度 (℃)	保持時間 (分)	平均直径 (mm)	かさ比重 (-)	強 度 (kg/Ball)	吸 水 率 (%)
	焼却灰	リグニン	水 分						
24	1	0.48	0.4	500	60	13.9	1.15	3.6	57
25	1	0.48	0.4	600	60	12.7	1.12	2.8	42
26	1	0.24	0.567	500	60	12.8	1.10	5.4	54
27	1	0.24	0.567	600	60	12.1	1.19	3.7	45
28	1	0.16	0.634	500	60	12.7	1.12	8.1	54
29	1	0.16	0.634	600	60	12.8	1.10	6.4	46
30	1	0.081	1	500	60	12.7	1.12	3.3	54
31	1	0.081	1	600	60	12.4	1.10	3.0	45

リグニンを添加することによる低温固化の可能性は低いことが分かる。

(2) クレイ・ダストに熱可塑性プラスチックを添加して処理した場合の実験結果と考察

つぎに、低温で熔融する熱可塑性プラスチックを使用することを試みた。これは、プラスチックの低温熔融時の流動性を利用し、クレイ・ダスト粒子を融着させることをねらったものである。ここでは、熱熔融時に有害ガスを発生しないプラスチックとしてポリエチレン粉末(100メッシュ以下)を混合して、よく混和し、造粒できる程度に水を加えた。これを恒温乾燥器に入れて250℃、120分の処理を行なった。また、表面をポリエチレンの被膜でおおった方が良い結果を与えるかも知れないので、試料球にポリエチレン粉末をコーティングしたものとししないものの両方について実験を行なった。コーティングに消費したポリエチレン量は、試料球の重量に対し、平均1.4%(1.0~1.7%)であった。加温処理後の性状を示したのが表1.6である。そして、この結果を図示すると図1.7のようになった。クレイ・ダストのみで造粒し、試料球の表面にポリエチレン粉末をコーティングしたもの(No.32)は、表面がポリエチレンによって一様に被覆されていたが、内部は固化していないので手で押えただけで潰れるほど弱く良い結果は得られ

表 1.6 固化体の性状

No	ポリエチレン 含有量 (%) [*]	処 理 温 度 (℃)	保 持 時 間 (分)	平 均 直 径 (mm)	か さ 比 重 (-)	強 度 (kg/Ball)	吸 水 率 (%)
32	0 C	250	120				
33	10 C	250	120	14.6	1.29	6	22
34	10	250	120	14.4	1.26	6	30
35	20 C	250	120	14.6	1.16	31	14
36	20	250	120	14.5	1.13	30	17
37	30 C	250	120	14.3	1.10	49	10
38	30	250	120	14.7	1.06	41	12
39	40 C	250	120	14.6	0.98	90	0
40	40	250	120	14.2	0.98	84	0

* Cはコーティング

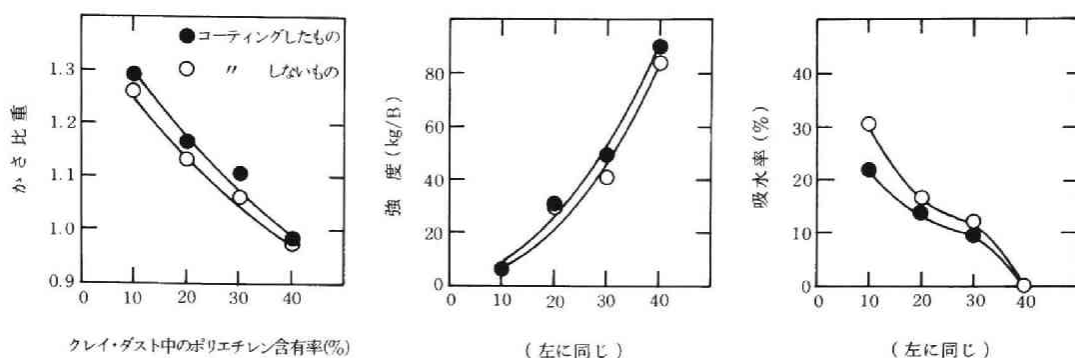


図 1.7 固化体の性質

なかった。一方、クレイ・ダストとポリエチレンの混合物については、いずれの試料においても、水分蒸発のための無数の気孔ができていた。また、クレイ・ダストとポリエチレンの融着状態はポリエチレンの含有率が高いほど良く、固化の状態も良好で、30%以上ポリエチレンを混合したものは切断面をこすっても粉体粒子が散らず堅固に固化されていた。図に示したように、かさ比重はポリエチレン含有率が高くなるにつれて小さくなり、とくに40%になるとその値は1より小さくなった。これはポリエチレンの比重が0.92～0.99と小さいためで、これを防ぐには、真比重の大きいものを適宜添加する必要があるだろう。強度はポリエチレンの量が多くなるほど大きくなり、40%の添加では吸水率0%という結果を得ている。吸水率についてはポリエチレンをコーティングしたものの方が良好な結果となったが、かさ比重や強度については大差が認められなかった。

第3節 焼結固化体からの重金属の溶出

スラッジの焼結固化体からの重金属の溶出について調べるために、下水スラッジ焼却灰に重金属を人工的に添加し、溶出実験を行なった。

(1) 実験方法

A 下水処理場の薬注脱水ケーキの焼却灰を乳ばちで粉砕し、これに重金属の塩類を水溶液として添加し、成型器にて直径30mmの球に成型し乾燥した。添加した重金属は硫酸銅、硫酸亜鉛、クロム酸カリウム、硝酸鉛の4種類で、添加量はいずれの物質も乾燥焼却灰100gに対し金属として2.5gである。乾燥した試料球は、あらかじめ所定の温度に上昇させておいた電気炉中で4時間の保持時間で焼結処理した。焼結した焼結球は1ℓの蒸留水中に懸垂して浸漬し、5、10、20、30…日後に蒸留水を交換して浸漬水中の重金属を分析した。使用

表 1.7 焼却灰の分析結果 (%)

	試料スラッジ焼却灰
SiO ₂	29.7
Al ₂ O ₃	10.0
Fe ₂ O ₃	13.5
MnO	0.2
CaO	28.4
MgO	1.9

したスラッジ焼却灰の分析結果を表 1.7 に示す。

(2) 実験結果と考察

銅を添加した場合、処理温度 1,125, 1,140℃で線収縮率は大きく、30%に達するものもあった。重量減少率は13～14%であった。重量減少率が無添加の場合よりも大きくなったのは、結晶水の飛散、硫酸銅の分解、銅の揮散によるものと考えられる。銅の揮散率は、1,125℃で17%, 1,140℃で19%であった。焼結球を破壊して内部を観察した結果はつぎのようである。すなわち、球の内部と表面部とは焼結状態にかなりの相違があった。内部は非常に硬く乳ばちですり潰すのが困難であったのに対して、表面部は比較的もろかった。この表面部は厚さ約3mmの殻になって形成されていた。亜鉛を添加した場合、1,170℃で処理したものは完全に熔融して、溶出実験用のサンプルとすることができなかった。処理温度 1,125～1,155℃の範囲では亜鉛の揮散は認められなかった。焼結球の内部観察の結果は銅の場合と同様で、とくに1,155℃で焼結したものは最も典型的に2層に分かれていた。この2層化はクロムの添加の場合にも認められた。鉛を添加した場合、処理温度 1,125, 1,140, 1,155℃で鉛の揮散率が40～45%という高率を示した。

溶出実験の結果は、各測定日毎の蒸留水中の重金属量を加算して溶出量 $M(t)$ とし、これを初期重金属含有量 M_0 で割った値を溶出率 M/M_0 と定義して整理した。 M が M_0 に対して線型であるとはいえないので、 M/M_0 をとることによっても M_0 が大巾に変化した場合には互いのデータを比較することはできないが、 M_0

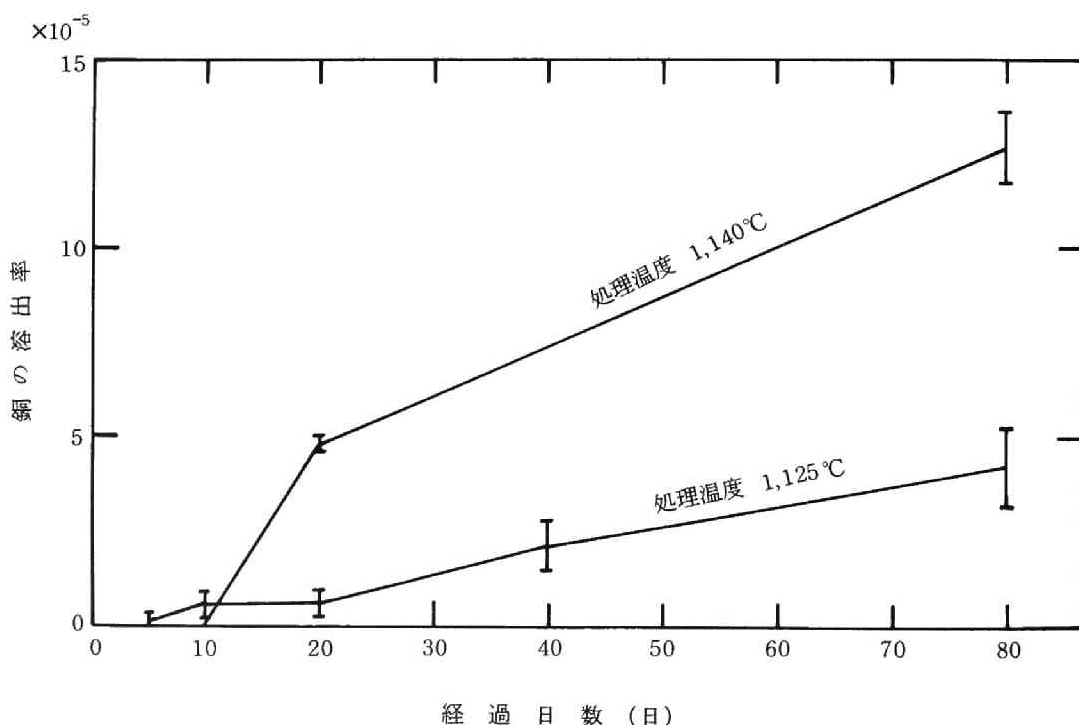


図 1.8 (a) 銅の溶出曲線

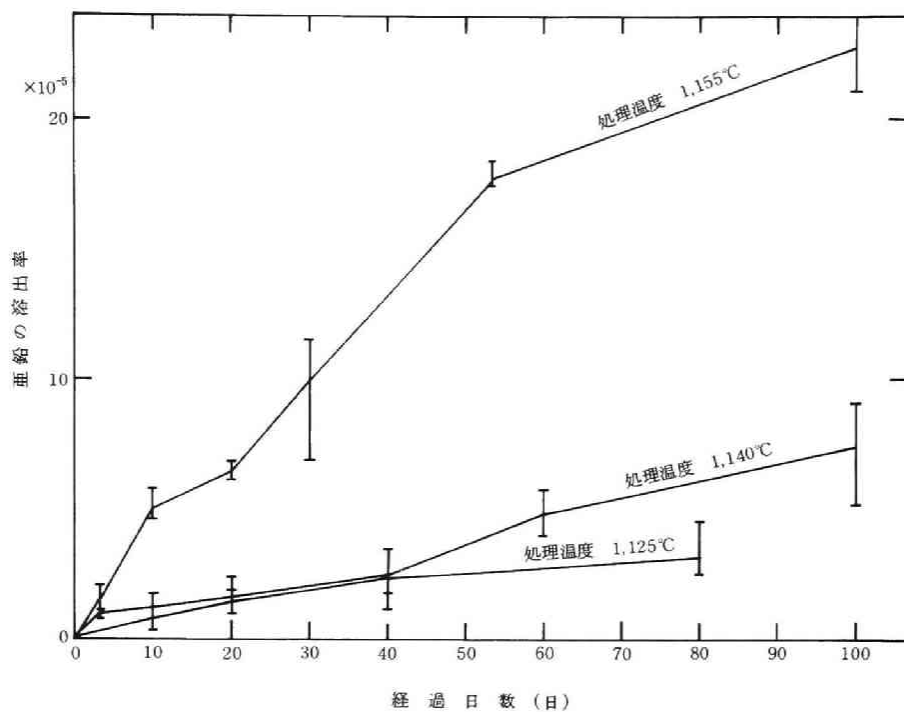


図 1.8 (b) 鉛の溶出曲線

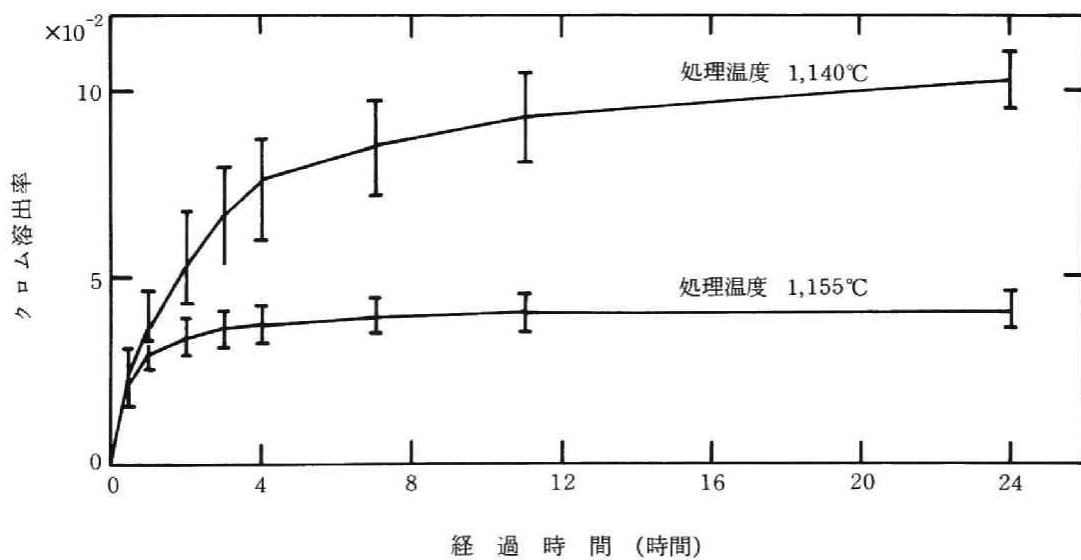


図 1.8 (c) クロムの溶出曲線

の実験上のばらつきを補正するには十分であると考えられる。また、固化し固定すべき重金属量に対して溶出する量の割合を知ることができる点で M/M_0 をとると便利である。さて、このようにして求めた溶出率を経過日数（または時間）に対して示したのが図 1.8 (a)~(c) である。溶出現象は、焼結固化体から環境水への移行過程であり、焼結固化体と環境水の物理的・化学的諸条件によって溶出機構は異なると考えられる。溶出機構に影響を及ぼす因子として、焼結固化体の空隙率、重金属の種類およびその形態、スラッジ構成物質とその構成比、環境水の pH 等が挙げられる。溶出現象を微視的に見ると、焼結固化体表面の溶解と焼結固化体内部からの重金属の移動の 2 つの過程が考えられる。前者の過程では、重金属化合物の溶解度、環境水の pH が支配因子となり、後者の過程では、焼結条件と空隙率が支配的な因子となるであろう。ここでは、簡単なモデルとして、焼結固化体中を重金属が拡散する過程が律速因子であるとして解析を試みる。球内の物質移動を表わす式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.1)$$

ここに、

C : 重金属の濃度

t : 時間 (sec)

D : 重金属の固化体中有効拡散係数 (cm^2/sec)

r : 球の中心からの距離 (cm)

であり、有効拡散係数 D は時間にも場所にも依存しない一定であるとしている。重金属の溶出を内部拡散律速と仮定したので、球表面における重金属濃度は 0 に近似でき、したがって、初期条件および境界条件はつぎのように表わすことができる。

$$\left. \begin{array}{llll} \text{I. C.} & C = C_0 & \text{at} & t = 0 \quad (0 < r < R) \\ \text{B. C. 1} & C = 0 & \text{at} & r = R \quad (t > 0) \\ \text{B. C. 2} & C = \text{finite} & \text{at} & r = 0 \end{array} \right\} \quad (2.2)$$

ここに、

R : 焼結固化体の半径 (cm)

C_0 : 重金属の初期濃度

$u = cr$ と置いてこの式を解くことによって、

$$\frac{C}{C_0} = -\frac{2R}{r\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{R^2} Dt\right) \sin \frac{n\pi r}{R} \quad (\text{濃度分布}) \quad (2.3)$$

$$N = -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{2C_0 D}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\pi^2 n^2}{R^2} Dt\right] \quad (\text{流 束}) \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_0} &= \int ds \int N dt / \frac{4}{3} \pi R^3 C_0 \\ &= \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\pi^2 n^2}{R^2} Dt\right] \right\} \quad (\text{溶出率}) \quad (2.5) \end{aligned}$$

となる。(2.5)式において t をパラメータ、 D を変数として M/M_0 を計算すれば、実験により求めた M/M_0 を用いて球内の有効拡散係数 D を決定することができる。重金属の溶出が(2.1)～(2.2)式で表わされるモデルで表現できるものとすれば、異なる t の値に対して D は一致しなければならない、このとき拡散係数を用いて重金属の溶出量を予測することが可能となる。いま、球の半径 $R = 1.4 \text{ cm}$ とし、時間 t をパラメータ、有効拡散係数 D を変数として M/M_0 を計算した。 n の値は M/M_0 の値が 0.1 % 以内に収束する大きさまでとった。その結果が図 1.9 である。実験結果の M/M_0 を用いてこの図から有効拡散係数を求めた結果が表 1.8 である。有効拡散係数 D は一定であると仮定して解いているので、各経過日における D の値がそれぞれ一致していなければならない。表 1.8 の結果によれば、有効拡散係数 D の最大値と最小値の比は銅の場合で 7、亜鉛の場合で 8 であった。拡散係数は、このような場合、オーダーを問題にするので比較的よい一致であるといえる。銅の場合も亜鉛の場合も有効拡散係数の値は $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。

クロムの場合の有効拡散係数は $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーであり、銅や亜鉛の場合にくらべ大きく、また、初期と後期の拡散係数の大きさにも大きな差があった。

クロムは酸化雰囲気において 6 価クロムとなるためこのような大きな溶出が起こるものと考えられる。

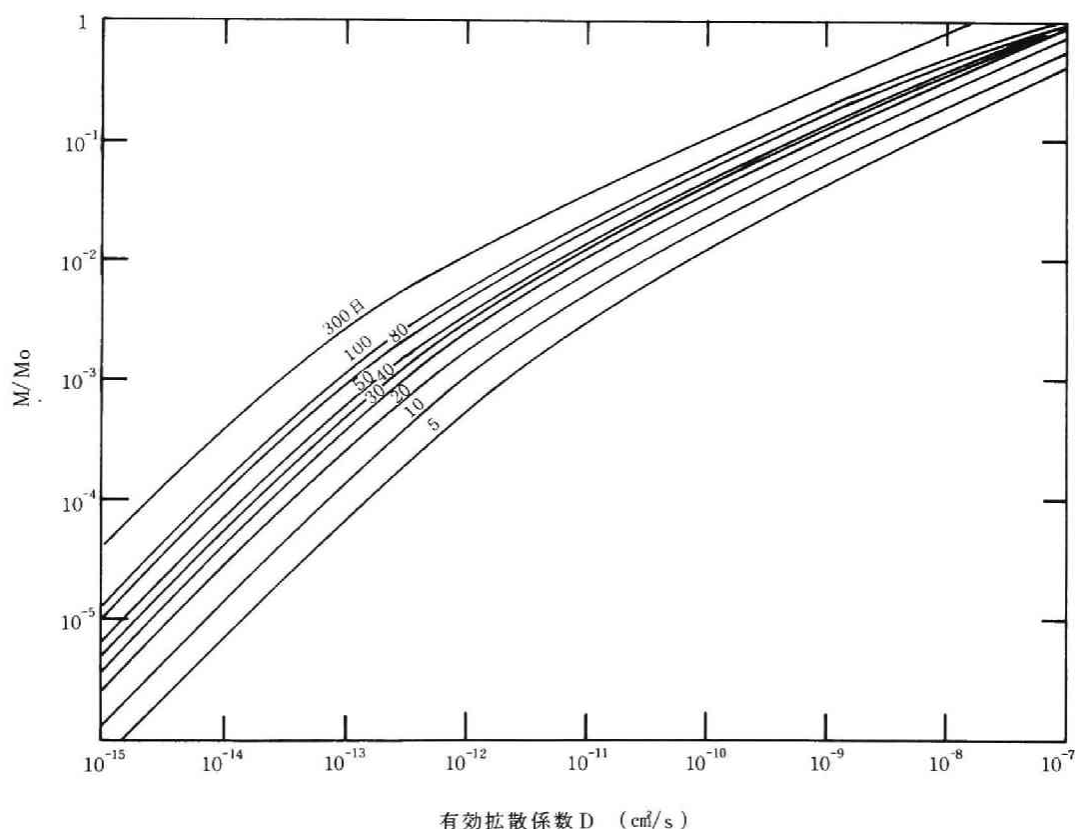


図 1.9 (a) 有効拡散係数と溶出率の関係

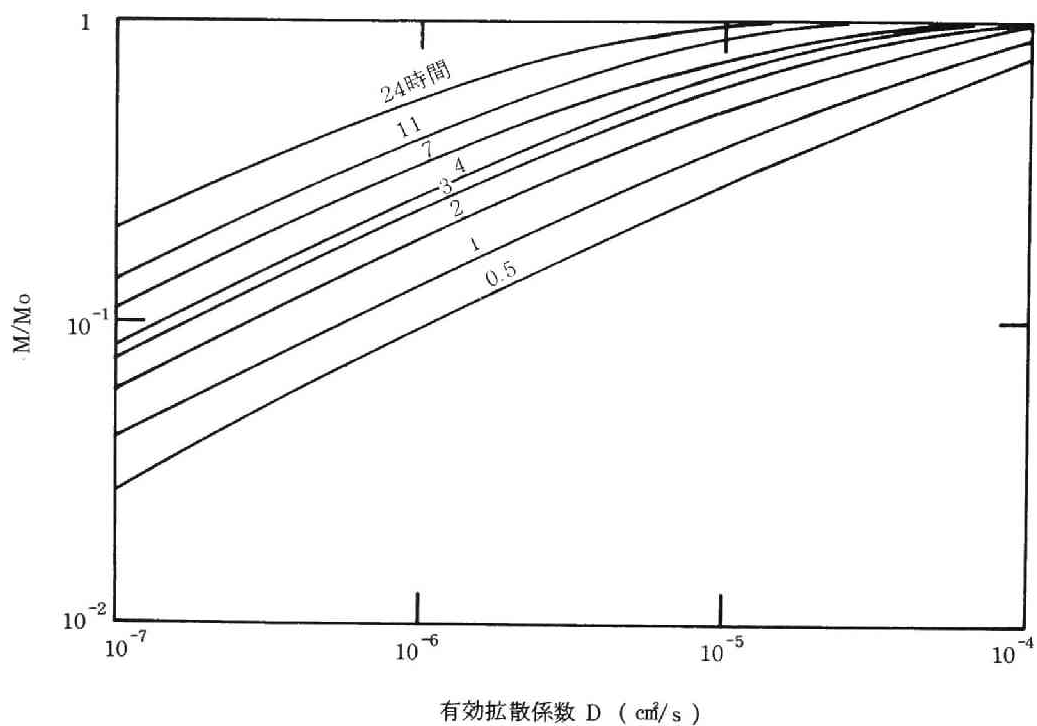


図 1.9 (b) 有効拡散係数と溶出率の関係

表 1.8 有効拡散係数の値

銅		($\times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$)			
処理温度(°C)	各経過日における値				平均値
1,125	3.16	1.51	3.89	3.39	3.59
	2.95	0.89	4.47	2.82	
	5.37	2.69	5.25	4.27	
	6.31	3.16	2.75	4.57	
1,140	37.2	12.0			23.5
	33.1	10.7			
	36.3	11.7			

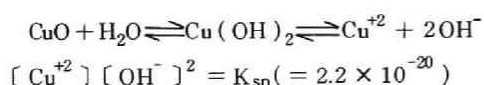
亜鉛

($\times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$)

処理温度(℃)	各経過日における値						平均値
1,125	8.51	6.18	6.17	4.67			4.46
	2.19	3.16	3.09	2.24			
	6.17	5.25	3.55	2.34			
1,140	15.1	10.0	6.0	4.5	10.7	14.8	9.38
	12.0	5.5	2.7	2.1	7.4	9.3	
	15.9	11.7	7.9	6.9	9.3	17.0	
1,155	23.4	33.9	22.4	29.5	23.4	16.6	24.4
	30.2	33.9	24.0	29.5	23.4	14.8	
	9.3	42.7	21.4	17.0	26.9	17.4	

焼結温度と溶出性の関係をみると、銅および亜鉛では、焼結温度が高い方がよく溶出しているのに対し、クロムはこの逆である。一般に、焼結温度が高いと金属の流動性が増し、球外殻部へ金属が集まりやすくなるために溶出しやすくなるのではないかと考えられる。銅や亜鉛の場合にこの効果はたつき、クロムの場合は、このような現象にも増して処理温度の上昇がクロムと石灰の反応を助長し溶出しやすい6価クロムの形態に移るのではないかと考えられる。しかし、これらはいずれも推論の域を出ない。

さて、浸漬液のpHは銅の焼結球を浸漬した場合の実測値が6.3～6.5、亜鉛の焼結球を浸漬した場合が6.9～7.3であった。いま、このpHが重金属の溶出を阻害しなかったかどうかを検討してみる。銅を例にとると、



純粋な水の系に対して

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

だから、

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+2}] &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^2} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}}{K_w^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \\ &= \frac{K_{\text{sp}}}{K_w^2} 10^{-2\text{pH}} \\ &= 2.2 \times 10^{8-2\text{pH}} \end{aligned}$$

いま、pH = 6.5とすると、

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+2}] &= 2.2 \times 10^{8-2 \times 6.5} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{ion}/\ell \\ &= 1,400 \mu\text{g}/\ell \end{aligned}$$

となる。銅の溶出液濃度は最大で約20 $\mu\text{g}/\ell$ であったから、pHによって溶出が抑えられるということは起

こっていない。

なお、鉛の場合浸漬液から鉛は検出されず、溶出はほとんどないと考えて差しつかえない。

以上の結果から、焼却灰の焼結によって、銅、亜鉛、鉛の各重金属の溶出を抑えることが分かった。とくに、鉛については溶出がほとんどないと考えられ、銅、亜鉛の場合は有効拡散係数にして $10^{-15} \sim 10^{-14}$ cm²/sec程度にまで抑えることができる。クロムは6価クロムの溶解性が高いので、酸化雰囲気における焼結で溶出を防止することは困難で、スラッジの構成成分を調整するか、²⁶⁾還元焼成¹⁸⁾を行なわなければならないと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 平岡正勝, 武田信生; “重金属その他有害物質を含む汚泥の処理(その1)”, 環境技術, 3, No. 6, 409 (1974)
- 2) 平岡正勝, 武田信生; “重金属その他有害物質を含む汚泥の処理(その2)”, 環境技術, 3, No. 10, 727 (1974)
- 3) 早川二郎, 高橋利栄; “ロータリーキルンによる下水汚泥の焼結について”, 下水道協会誌, 3, No. 24, 35 (1966)
- 4) 高橋利栄, 高山俊一; “ロータリーキルンによる下水汚泥の焼結”, 第4回下水道研究発表講演集, 238 (1967)
- 5) 野田信義; “下水汚泥の焼成と焼結塊の利用について”, 公害と対策, 3, No. 11, 656 (1967)
- 6) 早川二郎; “回転乾燥焼却炉による汚泥処理”, 下水道協会誌, 6, No. 64, 79 (1969)
- 7) 北村誠一; “下水汚泥焼却灰の有効利用に関する研究Ⅱ焼却灰の軽量骨材化に関する研究”, 下水道協会誌, 7, No. 75, 29 (1970)
- 8) 北村誠一; “下水汚泥焼却灰の有効利用に関する研究Ⅲ焼却灰のレンガ材料としての有効利用に関する研究” 下水道協会誌, 7, No. 76, 40 (1970)
- 9) 荒木貞行, 土屋安弘, 細田慎一, 森峰亮一; “浄水場スラッジの最終処理”, 第24回全国水道研究発表会講演集, 234 (1973)
- 10) 志波馨, 御代田茂弘, 田中和夫; “下水汚泥焼却灰分溶融プロセスについて(第1報)”, 第10回下水道研究発表講演集, 391 (1973)
- 11) 荒木貞行, 土屋安弘, 細田慎一, 森峰亮一; “浄水スラッジの処理処分” 用水と廃水, 16, No. 6, 591 (1974)
- 12) 永井淑晴, 斉藤昭三; “めっきスラッジ処理の可能性”, 金属材料, 12, No. 5, 168 (1972)
- 13) 菱田一雄, 鈴木和雄; “有害物質含有廃棄物の処理法”, PPM, 4, No. 6, 20 (1973)
- 14) 木原博, 金本正, 浜岡英男; “メッキ工場廃水処理スラッジについて(その2)”, 呉工業試験場報告, No. 15, 18 (1972)
- 15) 木原博, 森田健次, 清水加津子, 浜岡英男; “メッキ工場廃水処理スラッジについて(その3)”, 呉工業試験場報告, No. 15, 21 (1972)

- 16) 柏原太郎, 加藤敏春, 有馬純治; “重金属イオンの中和による沈殿特性”, 金属表面技術, 24, No.3, 151 (1973)
- 17) 柏原太郎, 加藤敏春, 有馬純治, 毛利信幸; “クロム-カルシウム系の高温酸化反応について”, 金属表面技術, 24, No.9, 500 (1973)
- 18) 柏原太郎; “クロム含有スラッジ処理の問題点とその対策”, PPM, 5, No.2, 34 (1974)
- 19) 中小企業庁; 「めっき工場排水の処理と有価物の回収利用に関する研究」(1973)
- 20) 平岡正勝, 武田信生, 向井明, 中島信顕; “汚泥焼却灰の焼結と重金属(銅)の溶出に関する研究”, 第27回土木学会講演要旨集(II), 741 (1972)
- 21) 平岡正勝, 武田信生, 向井明, 中島信顕; “汚泥焼却灰の焼結と重金属の溶出に関する研究”, 第10回下水道研究発表講演集, 418 (1973)
- 22) 平岡正勝, 武田信生, 向井明, 中島信顕; “重金属を含む汚泥の焼結処理に関する研究(1)”, 用水と廃水, 15, No.11, 1312 (1973)
- 23) 平岡正勝, 武田信生, 向井明, 中島信顕; “重金属を含む汚泥の焼結処理に関する研究(2)”, 用水と廃水, 15, No.12, 1426 (1973)
- 24) 荒忠彦, 宍戸昭治, 中井章; “焼結法による有害スラッジの処理”, 日本化学会第30春季年会講演予稿集Ⅱ, 727 (1974)
- 25) 久保輝一郎, 神力喜一; “焼結”, 「粉体一理論と応用」, 389, 丸善 (1962)
- 26) 後藤繁雄, 西川一広; “重金属含有スラッジ等の焼成処理システム”, 環境技術, 5, No.12, 1076 (1976)

第2章 無機性スラッジのコンクリート固化処理

無機性スラッジのコンクリート固化処理法には、①セメントは比較的安価な固化剤であり、また、②固化の機構はセメント成分と水との水和反応にもとづくものであり、混練という比較的単純な操作で固化でき、焼結処理におけるような有害物質の揮散などがないこと、などから経済的な固化ができる可能性が秘められている。また、③セメント水和物の物理的安定性は良く、固化が適切に行なわれれば有害物質を長期にわたって物理的に安定な固相に封入できることなども利点として掲げることができる。一方、①固化によって体積と重量が増大するため、輸送や処分のコストが大きくなることが予想されること、②固化体からの有害物質の溶出に対する抵抗性について不明の点が多いことなどが欠点として掲げられよう。

放射性廃液のコンクリート固化処理については寺島の研究¹⁾があり、共存物質の影響や溶出機構に関する詳しい解析がなされている。重金属を含む廃液やスラッジのコンクリート固化に関する実験結果は各所にみられるが、^{2~9)}その機構、効果に関する定説は確立していないといえる。本章では実スラッジを使用したコンクリート固化の実験結果とそれにもとづいて試みた固化処理施設の基本設計の例について述べる。

第1節 スラッジ等のコンクリート固化実験^{10,11)}

有害重金属等を含有するスラッジ、ダスト等のコンクリート固化については、従来、多くの実験的研究がなされているものの、固化体の強度、有害物質の溶出に対する抑制効果等については、個々のスラッジ、ダスト等による違いが大きく、簡単な指標でそれらを予測することは困難な現状である。昭和49年度には、厚生省が土木学会に「コンクリート固型化標準化に関する研究」を委託し、その成果はすでに公にされている。¹²⁾この報告のうち、「汚でいセメント固型化指針(案)」は、メッキスラッジおよび一般都市ごみ焼却灰と都市ごみ集じんダストについて、配合、試験の方法を系統的に示しているが、これはあくまで手順を示しているのであって、固化処理施設を計画する場合には、やはりあらかじめ対象スラッジについて試験を行なってみる必要がある。筆者らは、某地域から排出されるスラッジ等のコンクリート固化処理施設の基本設計を行なうことを目的として、該当地域の代表的なスラッジ等をコンクリート固化する実験を行なった。

セメントを使用した固化は、処理物の体積・重量が増すという点では処分費用を増大させ、決して好ましいこととはいえない。したがって、コンクリート固化の経済性を考える場合には、セメント量を最小にし、対スラッジ比を小さくすることが望ましい。ここでは、セメント/材料比を最大1/1にすることを原則とし、溶出防止に対し不完全である場合には、適宜添加剤を加えることを試みた。

1.1 試料と実験方法

(1) 試料

実験に使用した試料は、製造業より排出するスラッジ8種ならびにダスト3種および都市ごみ焼却施設より排出する洗浄塩1種である。洗浄塩というのは、都市ごみ焼却施設の排煙洗浄水を蒸発濃縮したもの

表 2.1 試 料 分 析 結 果

	試料名	pH (-)	含水率 (%)	強熱減量 (%)	重 金 属 等 濃 度												
					含 有 量 (乾燥基準) (μg/g = ppm)							溶 出 液 濃 度 (mg/L)					
					Hg	Cd	Pb	As	T-Cr	Cr ⁶⁺	CN	Hg	Cd	Pb	As	Cr ⁶⁺	CN
スラッジ	S-1	11.0	1.9	5.2*	ND	ND	ND	ND	ND	NM	24,450	NM	NM	NM	NM	NM	2,280
	S-2	10.3	7.4	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	NM	1,140	NM	NM	NM	NM	NM	80
	S-3	12.8	35.4	24.4	ND	15	Tr	ND	ND	NM	7,780	NM	NM	NM	NM	NM	1,196
	S-4	8.3	66.8	20.5	ND	10	777	NM	ND	NM	NM	NM	0.04	Tr	NM	NM	
	S-5	5.3	49.2	9.0	1	2	36,000	NM	185	NM	NM	NM	0.04	3.7	NM	ND	NM
	S-6	10.7	73.0	46.8	4	8	79	NM	ND	NM	NM	ND	NM	NM	NM	NM	NM
	S-7	9.2	49.3	2.6	302	820	ND	NM	ND	NM	NM	0.825	0.52	ND	NM	NM	NM
	S-8	10.3	26.0	5.1	10,400	90,000	59	NM	ND	NM	NM	0.029	0.16	ND	NM	NM	NM
ダスト	D-9	6.8	1.2	10.3	2	68	3,530	ND	ND	NM	NM	Tr	0.21	ND	NM	NM	NM
	D-10	11.3	8.9	2.5	5	33	2,690	NM	3,870	19	NM	NM	ND	ND	NM	2.4	NM
	D-11	6.6	2.3	19.7	0.7	5	386	NM	ND	NM	NM	NM	ND	ND	NM	NM	NM
洗浄塩	SS-12	10.0	4.4	2.6*	17	14	607	0.9	730	26	0.2	0.775	0.16	1.9	NM	2.3	0.02
埋立基準値												0.005	0.3	3	1.5	1.5	1

注) いずれも3測定の平均値。NM: 測定せず。ND: 検出せず。Tr: 痕跡。*: 測定条件で溶融した

である。各試料の分析結果を表 2.1 に示す。各試料とも脱水あるいは乾燥された状態であり、含水率は最高のものでも 73% で、いずれも有姿の状態にて採取できた。同表中太枠で囲んだ部分は総理府令による埋立の基準に不合格なものである。

試料 S-1 および S-2 は一般機械器具製造業における青化ガス洗浄廃水処理したスラッジである。有害金属類は含まないが、シアンを高濃度に含み (S-1 で 2.4%, S-2 で 1,140 ppm) 溶出量も大きい。これは、廃水処理工程におけるシアン処理が不十分なためであろう。なお、S-1 の試料は強熱減量測定時 (800℃, 2 hr) に溶融した。

試料 S-3 は金属製品製造業における電気メッキ水洗によるシアン廃水処理施設より排出するスラッジである。カドミウムを若干含有するが、問題は 0.8% 近く含有するシアンである。溶出液中のシアン濃度も高く、1,000 mg/l 以上である。このスラッジも廃水処理におけるシアン処理に問題があることを示している。また、このスラッジは前二者に比較して強熱減量が多いことも一つの特色である。

試料 S-4 は金属製品製造業における溶融亜鉛メッキ工程の酸洗-水洗排水の中和スラッジが主成分であるが、試料として側溝部等に堆積したものを使用したため、きょう雑物が多く、均一な試料と考えることは困難であった。このことを反映して、強熱減量のデータにもバラツキが大きかった。中和スラッジ以外の成分がかなり含まれていたことは、スラッジの pH が 5.3 と低いことによってもわかる。有害物質としては、鉛を大量に含み (3.6%), 他にクロムが含有されていた。6価クロムは含有されておらず、溶出試験の結果は鉛のみが基準値を越えた。

試料 S-6 は化学工業よりのスラッジで、塗料製造工程より排出する。製品を反映してスラッジ中には揮発性・可燃性物質が多く含まれており、強熱減量は 46.8% に達した。今回の対象試料のうちでは有機性スラッジの代表的なものとなった。水銀、カドミウム、鉛が若干量含まれている。

試料 S-7 および S-8 は化学工業のうち無機顔料製造業における顔料の水洗工程より生じる重金属含有廃水の廃水処理工程から生じるスラッジである。水銀およびカドミウムの含有量が大きく、S-8 では

水銀が約 1%，カドミウムが 9%含まれている。溶出試験の結果は予想外に低く、基準値を越えるとはいうものの特に高濃度とはなっていない。これは製品が硫化水銀・カドミウムであるために、含有重金属の多くは硫化物の形で存在しているために水に対する溶出性が小さいためであると考えられる。

試料 D-9 は鉄鋼業におけるキューポラのバグフィルターによる集じんダストである。鉛が大量に含まれていたが、溶出液中には検出されず、むしろ溶出液中にはカドミウムと水銀が検出された。いずれも基準値以下であった。

D-10 の試料は鉄鋼業におけるアーク炉集じんダストである。鉛およびクロムを大量に含むのが特徴で、クロム中の 6 価クロムの比率も大きく、溶出試験においても 6 価クロムの基準値以上の溶出が認められる。

D-11 の試料は金属製品製造業において排出するキューポラ集じんダストである。このダストは鉛を含むが溶出試験では鉛の基準に合格している。

試料 SS-12 は都市ごみ焼却炉排ガスを電気集じん機を通した後、か性ソーダ溶液によるアルカリ洗浄した際の洗浄水を蒸発しサイクロンで捕集した結晶塩であり、洗浄塩と呼ばれているものである。都市ごみ中へのポリ塩化ビニルの増加を反映して結晶塩中には塩化ナトリウムが多量に含まれており約 80%を越える。都市ごみ焼却で揮散する重金属の一部もこの結晶塩中に含まれており、表 2.1 に示したように多種の重金属を含有する。結晶塩であるので水に容易に溶解することが特徴であり、溶出液中の重金属濃度が高く、水銀および 6 価クロムが基準値を越えている。なお、融点は低く、強熱減量測定時に溶融した。

以上の試料は一斗缶または袋詰めにして実験場に持ち込まれ、持ち込まれた試料は使用前にかきまぜてできるだけ均一になるようにした。

(2) 実験方法

上記試料を使用して、数種以上の配合比でセメント固化物を作成し、この固化物について、かさ比重、圧縮強度、乾燥減量、強熱減量を測定するとともに環境庁告示による方法で溶出実験を行ない、溶出液の pH および有害物質濃度を測定した。

1) 配 合

コンクリート固化体を作成するときのセメントと原料（スラッジ、ダスト、洗浄塩）の配合比は固化体の強度および固化体からの有害物質の溶出に対して直接的な影響を及ぼす。経済性の観点からみると、セメント量が少ないほど原料価格が少なく済む上に、固化体の体積、重量も小さくなり、処分地での経済にもなる。したがって少ないセメント量で一定の強度を得、溶出をとめることが最も望ましいのである。セメント固化の実験とは、実は最適な配合比を見つけることであるといっても過言ではない。今回の実験では、実施段階での経済性も念頭に入れて、原料に対するセメント量の比 1/1 がセメント量の最大限度と想定した。そして、セメント/原料比を 1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1/1 とした固化体に対する実験を基本とした。これらの配合で溶出がとまらないものについては、セメント/原料比 1/5 のものに対し適宜添加剤（4 種）を混入しその効果をみた。水は後述するように型枠流し込み成型法の場合にはフロー値が 150～200 mm となるように加えた。なお、セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。

2) 混 練

混練には丸東製作所製モルタルミキサーを用い、以下の手順で行なった。型枠流し込み成型法の場合、

まず、試料、セメント、添加剤を約2分間混練した。混練終了後直ちにモルタルフロー試験機でフロー値を測定した。

加圧成型法の場合には、まず、試料、セメント、添加剤を低速で約5分間混合攪拌した。水はスラッジの場合には添加せず、洗浄塩の場合には少量加え、練り上り時にパサパサの状態になるようにした。

3) 成 型

成型方法としては、型枠流し込み成型法と加圧成型法の2通りを行なった。型枠流し込み成型法の場合には、40 mm×40 mm×160 mmの型枠を用い、2層に分けて突き棒で突き固めて成型した。脱型は24時間後に行なうことを原則としたが、この時点で未だ固まらずに脱型できないものは脱型可能になるまで待った。加圧成型法の場合にはパサパサに練り上げた試料を80 mm×40 mm×160 mmの型枠に詰め油圧ジャッキにより60～100 kg/cm²の加圧力で成型し直ちに脱型した。

1.2 結果と考察

(1) 圧縮強度、溶出液のpH等

圧縮強度をセメント/水およびセメント/原料比に対しプロットしたのが図2.1(a), (b)である。圧縮強度はいずれも材齢7日の固化体の一軸圧縮強度である。一般的にいわれているように、セメント/水比およびセ

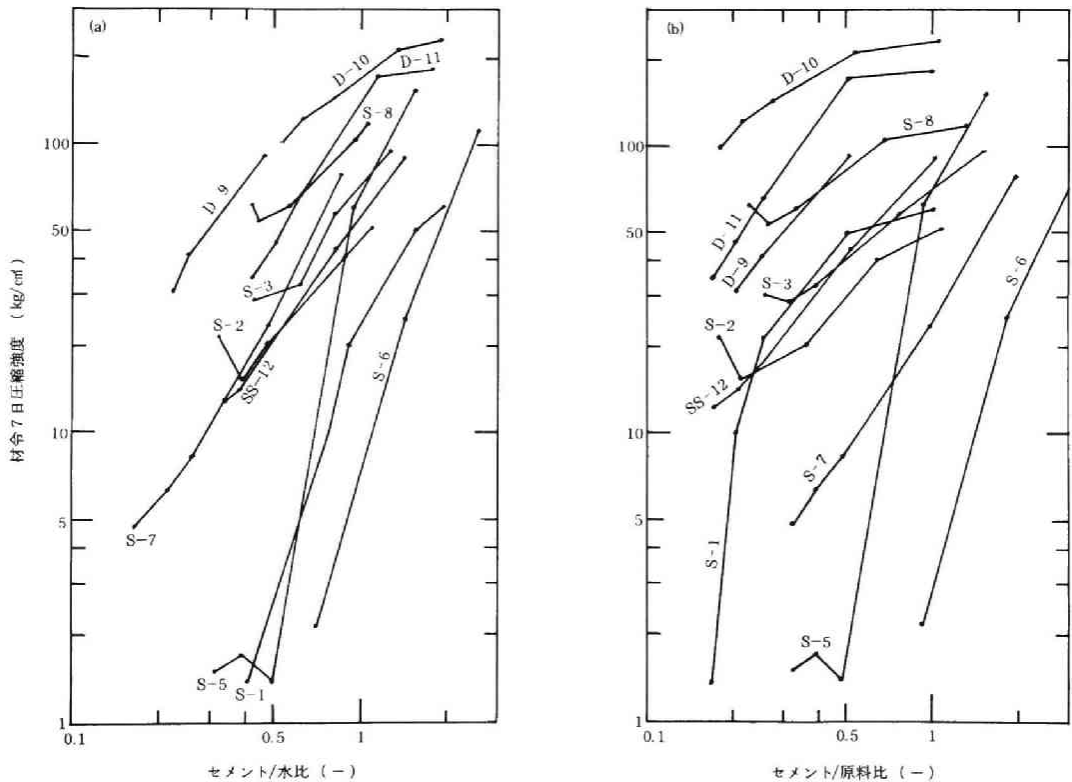


図 2.1 コンクリート固化体の圧縮強度

メント/原料比が大きいほど発現する強度は大きい。そして、7日強度とセメント/水比およびセメント/原料比は両対数紙上でほぼ直線となる。セメントペーストを3段階の水/セメント比で固化した固化体の強度は水/セメント比0.40で361、0.30で547、0.25で501 kg/cm²であり、これらの値と比較すると今回の配合のうちで最大の強度を発現するものでも、その強度はセメントペースト固化体の半分程度であった。試料D-9、D-10およびD-11はダストであり、これらは他のスラッジおよび洗浄塩にくらべて同一配合でも大きな強度が発現している。スラッジを使った固化体の強度にはスラッジ種類による大きな差があり、統一的に把握する方法は見当らない。洗浄塩は各種スラッジのちょうど中間的な強度を示している。多くのスラッジはセメント/水比1近くで80 kg/cm²以上の強度を発現しているが、シアン廃液処理スラッジであるS-1およびS-2は強度が小さく60 kg/cm²以下であった。このように、スラッジ種の違いによる強度の差は大きい。か性ソーダ工業より発生する水銀マッドセメント固化体の強度の場合、生産工程がほぼ同じであればメーカーによる差が小さいことがわかっており、¹³⁾スラッジ種さえ同一であれば強度はセメント/水比によりほぼ推定できるようになるものと思われる。

各セメント固化体の溶出液のpHを示したのが図2.2である。同図中●で示したのがもとの試料の溶出液のpHである。S-3の場合を除いて、いずれの場合ももとの試料にくらべてセメント固化体の溶出液pHは大幅に高くなっている。溶出液のpHは12以上を示すものが多く、当然のことながらセメント/原料比が小さいとpHは下がるが、1/1～1/6の範囲で顕著な差は認められない。型枠流し込み成型法によるものと加圧成型法によるものと比較すると、加圧成型法によるものの方が低いpHを示している。これは、加圧成型法による方が固化が強固であることを示しているものと思われる。各セメント固化体については、材齢28日における乾燥減量および強熱減量を測定している。この結果によれば、一般的にセメント/水比、セメント/原料比が大なるほど小さくなることがわかった。

(2) 各固化体からの溶出

コンクリート固化体からの各種有害物質の溶出を考える場合、溶出液中の有害物質の濃度が重要な因子であることは論を俟たない。総理府令による基準は正にこれをおさえたものであるといえる。しかしながら、一定量の固化体試料に対する溶出濃度をおさえただけでは、固化体作成時に適当な希釈剤を混入すれば、溶出濃度を無限に低下させることが可能である。われわれが考えているのは有害物質の処理・処分をいかに安全かつ合理的に行なうかということであることをふり返れば、単に溶出液濃度を下げることだけを目指すことは不合理である。そこで溶出液濃度とともに新たに溶出量指標(EI)なるものを導入することを試みた。埋立地等での処分を考え、一定の固化体体積に対する溶出水量が一定であると考え、固化体全体に含まれる有害物質の量に対する溶出する有害物質の量が最小になることが最も効果のある処分と考える。すなわち、「溶出液濃度が低いこと」のみに意味があるのではなく、「処分された有害物質の量に対して溶出する有害物質の量が少ない」ということに意味を持たせようとするのである。溶出液の濃度が低いということのみでは希釈処分の考え方が生じ、膨大な処分地を必要とする上に溶出に係る水量も多くなり、かえって環境汚染を助長しかねないためである。上の考え方を具体化するとつぎのようになる。

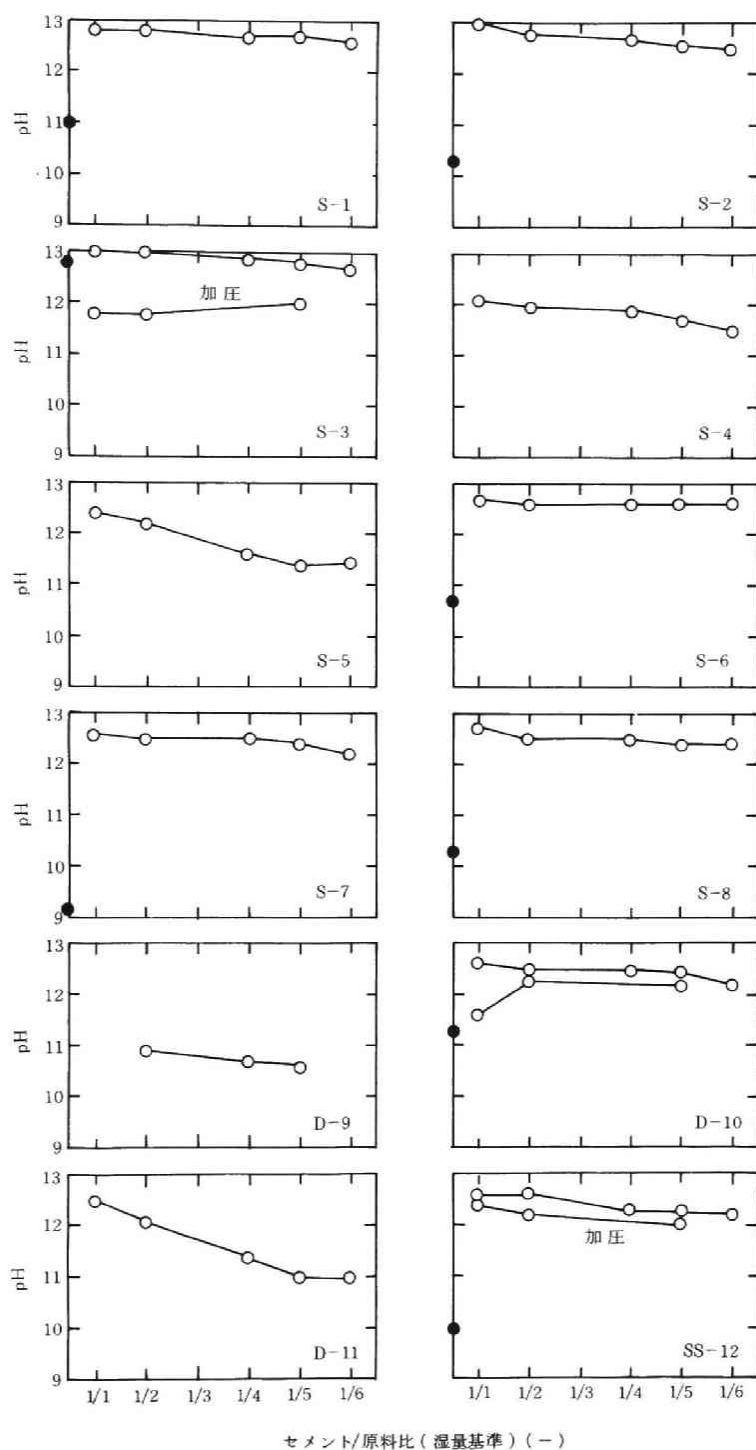


図2.2 溶出液のpH

$$\begin{aligned}\text{溶出量指標 (EI)} &= \frac{(\text{固化体中の有害物質質量に対する溶出する有害物質質量} [\text{mg/mg}])}{(\text{固化体一定体積に対する溶出に係る水量} [\text{ml/ml}])} \\ &= \frac{(\text{溶出液濃度} [\text{mg/ml}])}{(\text{固化体中有害物質濃度} [\text{mg/ml}])}\end{aligned}\quad (2.1)$$

上記のように定義すれば、固化体一定体積に対する溶出水量の量が一定な値をとるときの有害物質の溶出率が求まることになる。一方、環境庁告示による検定法では溶出液の濃度が求められることになっており、溶出液量が100 mlとなっていること（現在は500 ml以上と改訂）、また、実際の計算では固化体の体積よりも重量の方が求めやすいことからつぎのように計算した。

$$EI = \frac{0.1 \times (\text{溶出液濃度} [\text{mg/l}])}{(\text{固化体中重金属濃度} [\text{mg/kg}])}\quad (2.2)$$

このようにすると、検定法による固化体と溶出水量の比が埋立地における固化体と水量の比に一致すると仮定したことになるが、実際にはこの両者は一致しないと考えられる。いま、この両者の対応関係は不明であること、また、EIを相対的な値として使用する際には不都合を生じないことから、この両者があたかも一致するかのような扱いを行なった。このように定義した溶出量指標（EI）については、その値が小さいほど処理の効果が大きいといえる。ただし、EIの絶対値と環境汚染との間の関係は、溶出試験結果と処分地での有害物質の挙動との関係が明らかになるまで明確ではなく、現段階では相対値のみに意味がある。

1) スラッジ

有害物質を含むスラッジ8種類の固化体について試験した結果はつぎのようである。

S-1～S-3はいずれもシアン廃水の処理スラッジである。これらのスラッジのコンクリート固化体の溶出液濃度と溶出量指標を示したのが図2.3(a),(b)である。溶出液のシアン濃度は基準値を大きく越えており、溶出液自体高濃度シアン廃液になっている。溶出液濃度はスラッジ中のシアン濃度の大きさを反映してS-1が最も高く、ついでS-3、S-2である。セメント量の増大にともなって溶出液濃度は低下しているが、これには一部希釈の効果も出ているものと考えられる。S-3の試料に対して加圧成型の効果もみたが、流し込み成型の場合とあまり変らない結果となっている。添加剤によっても溶出液濃度は若干下がっているが希釈効果を差し引けば、さほどの効果があるとは思えない。溶出量指標（EI）をみると、S-1およびS-3の試料に対してはセメント/原料比を変えたことによる効果はあまりないことがわかる。そしていずれの場合も溶出量指標は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ の値であり、後に述べるように他の重金属に対して期待されるほどの効果をシアンのコンクリート固化に対して期待することが無理であることを示している。原理的にみても、シアンがコンクリート固化によって分解されること、あるいは強固に固着されることを期待することはできないと思われるので、シアンは廃水の段階で化学的に分解しておくことが重要である。

S-4のコンクリート固化体はセメント/原料比1/1～1/6の範囲で型枠流し込み成型法では一応固化するが、手で持つとこわれる程度で強度は発現しなかった。この試料については添加剤A₁（粘土鉱物）を加えたもの、加圧成型したもの、添加剤A₁を加えてさらに加圧成型したものを作成した。添加剤を加えたものでは圧縮強度が3.4～14.5 kg/cm²、加圧成型したものでは11.4～28.3 kg/cm²の強度を発現させることがで

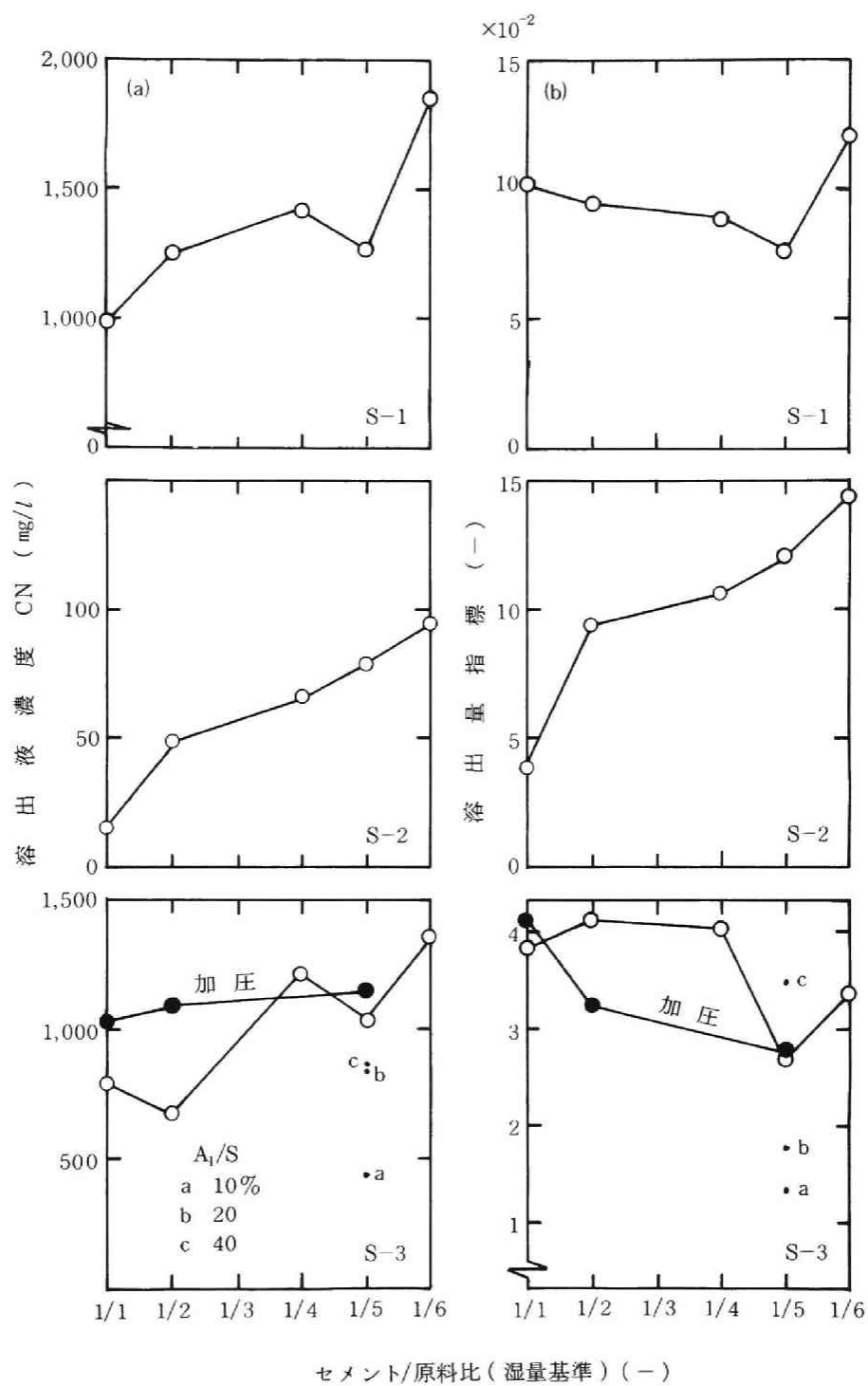


図 2.3 溶出液濃度と溶出量指標

きた。このように固化の困難なものに対してある程度の強度を発現させるものとして添加剤A₁および加圧は有効な方法であることがわかった。溶出液濃度はいずれの場合も非検出ないし痕跡であり、もともとスラッジからの溶出が少ないこともあってセメント/原料比1/6で十分であった。

S-5のスラッジは中和スラッジであるがきょう雑物の混入が多い。問題となるのは鉛である。図2.4(a)(b)に示したように、溶出液濃度と溶出量指標を求めたところ、試料の不均一性からセメント/原料比に対し一定の傾向が認められなかった。溶出量指標は 10^{-5} ~ 10^{-6} であり、シアンにくらべ鉛の場合にはコンクリート固化が有効な手段であることを示している。

S-6の試料は有機性スラッジであり、セメント/原料比1/6では一応固化したが手でこわれる程度で強度は出なかった。試料スラッジの溶出液では水銀が検出されずセメント/原料比1/5~1/1の配合のものではすべて非検出であった。強度は有機物が多いことを反映して小さいが、セメント/原料比1/1では100kg/cm²以上の強度であり、十分な固化体となっていた。コンクリート固化体の強熱減量はもとのスラッジ中の強熱減量の多さを反映してセメント量が多くなるにしたがって一様に減少していた。

S-7およびS-8の試料のコンクリート固化体の溶出液中には水銀、カドミウム、鉛は微量ないし非検出であり十分なコンクリート固化の効果があらわれた。このような硫化物を主体としたスラッジは他の溶出しやすいスラッジと混合してやるのも一方法と考えられる。この点については、その実験結果を洗浄塩の項で述べる。S-7の場合、圧縮強度はセメント量の増加によって急激に発現したが、S-8の場合はセメント/原料比1/6でもすでに50kg/cm²の強度を得ている。

2) ダスト

D-9~D-11の試料はいずれも集じんダストである。従来の研究結果ではダストのコンクリート固化処理は重金属の溶出の点からスラッジよりも困難であることが示されている。今回のダストではいずれも鉛を高濃度に含み、他にカドミウムが含まれている。クロムを含んでいるのはD-10の試料でクロムの一

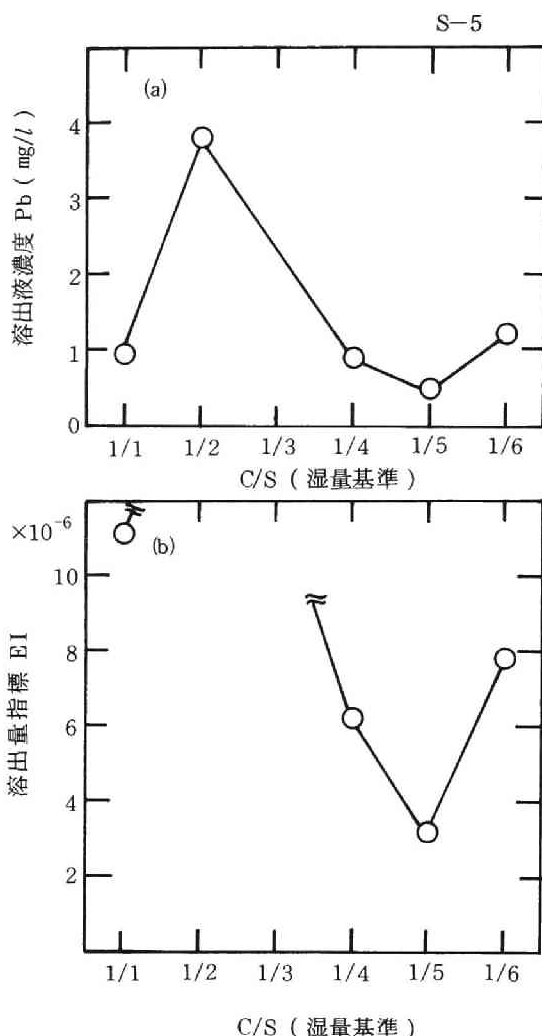


図 2.4 溶出液濃度と溶出量指標

部は6価クロムである。そしてこのものの溶出液は6価クロムの項で基準値を越えている。溶出の結果からわかることは水銀、カドミウム、鉛はもとのスラッジについても非検出であったとおりコンクリート固化体からの溶出も微量または非検出で問題とならないことである。ただ、クロムの場合は図2-5(a)に示したように溶出液中の6価クロム濃度は高い。セメント/原料比1/1~1/6のいずれにおいても基準値を下まわっているものの1/5の配合で加圧成型の場合には基準値を上まわる。添加剤の効果を見ると、 A_1 ではむしろ溶出液濃度は高くなっている。添加剤 A_2 および A_3 (いずれも鉄化合物)は効果があるようである。溶出量指標を求める際クロムについてはダスト中に含まれる全クロムに対するものと6価クロムに対するものの両値を計算した。その結果が図2.5(b)である。これによれば、全クロムに対する溶出量指標の値は 10^{-5} のオーダーであり鉛の場合に匹敵するが、6価クロムに対する溶出量指標はシアンの場合と同オーダーである。すなわち、6価クロムは「シアンと同程度に溶出しやすい」といい得る。セメント量を増すことの効果は図2.5(b)にみる限り特に有効とはいえない。なお、加圧、添加剤の効果もこの場合認められない。冒頭にも述べたようにダストのコンクリート固化体の圧縮強度は一般的にスラッジの場合より大きく、配合によっては 200 kg/cm^2 を越えるものもあった。

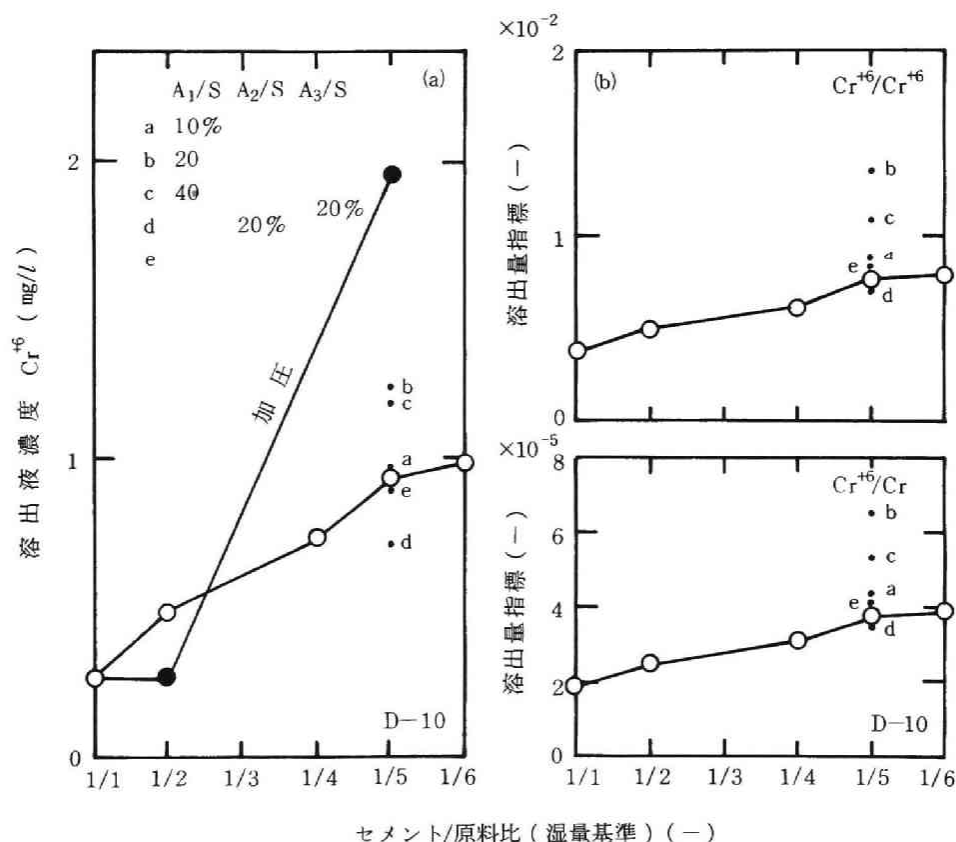


図 2.5 溶出液濃度と溶出量指標

3) 洗浄塩

洗浄塩のコンクリート固化体からの重金属の溶出は予想外に高いものとなったので添加剤や加圧の効果を見るために多くの固化体を作成し検討を加えた。

コンクリート固化体の溶出液濃度と溶出量指標を示したのが図 2.6 (a), (b)である。水銀の溶出液濃度はいずれも基準値をみたしていないが、セメント量の増大に伴って溶出液濃度が低くなることがわかる。また加圧の効果が認められ、溶出液濃度の低下に役立っている。つぎにカドミウムはいずれも基準値をみたしている。加圧の効果はなく、むしろ溶出液濃度を高めている。セメント量の増大に伴って溶出液濃度は低下している。6価クロムは加圧しない場合、セメント/原料比 1.5/1 以上にならないと基準値をみたさない。1/6～1/1の間ではセメントの増加によってむしろ6価クロムが増大しているのを示唆するような挙動を示している。加圧成型を行えばすべての配合で基準値をみたしており効果がある。この点はD-10のダストの結果と異なっている。添加剤の効果を見るために添加剤/原料比に対し溶出液濃度および溶出量指標を示したのが図 2.7 (a), (b)である。添加剤 A_1 は6価クロム、カドミウムに対して若干の効果は認められるが、水銀に対しては逆効果を示している。いずれの重金属に対しても効果を発揮していると思われるのは A_3 であり、とくに $A_3 + A_4$ (硫化物) の場合の効果は大きい。そしてこれらの添加剤の量は多くする必要はなく2～3%で相当な効果を発揮し、それ以上増量しても効果は大きくならない。溶出量指標についてみると(図 2.6 (b))、水銀の場合、加圧しない時にはセメント量の増加によって溶出量指標も低下し効果があることがわかる。加圧する場合にはセメント量の増加が溶出量指標の低下に役立たない。 A_1 と A_3 は効果がなく、 $A_3 + A_4$ の場合には効果があるから A_4 に効果があるものとみなせる。カドミウムについてはセメント量の増加はあまり効果がない。鉛ではむしろセメント量が少ない方がよいくらいである。カドミウムについては添加剤の効果が著しいが、鉛にはほとんど効果が認められない。6価クロムの溶出に関してはセメント量の増加が溶出液濃度を低下させる結果となることと逆に溶出量指標をむしろ増大させていることがわかる。添加剤 A_3 および $A_3 + A_4$ の効果が大きいことから添加剤 A_3 が6価クロムの溶出をおさえるのに有効であることがわかる。洗浄塩の溶出量指標はスラッジならびにダストについてわかったことと同様に水銀、鉛、カドミウムに対しては小さい(10^{-4} のオーダー)が、6価クロムのそれは大きい(10^{-2} のオーダー)ので6価クロムを含むもののセメント固化に注意しなければならないことを示している。

圧縮強度と溶出液濃度の関係をプロットしたのが図 2.8 である。圧縮強度が大きいと溶出液濃度が低いという関係がある。添加剤として効果のあるものに対しては小さい圧縮強度に対しても低い溶出濃度が実現されている。圧縮強度から溶出液濃度を推定できるものではないが、同一原料を使った固化体については推定が可能であろうから、固化操作の品質管理にはこの関係を使うことができるだろう。

S-7 および S-8 の試料の固化体に対して述べたように硫化物を含んだスラッジを他のスラッジの固化体に混入する考え方を具体化するために、洗浄塩 1 に対して S-7 のスラッジ 2 を混合してコンクリート固化体を作成した。溶出液濃度を示したのが図 2.9 である。この図にみるように、洗浄塩単独の場合にくらべて溶出液濃度は大幅に低下し、基準値をみたせるようになる。とくに、水銀に対しては効果があり、これは硫化物化が促進されるためと考えられる。このことは洗浄塩単独の場合、水銀、カドミウムに対する溶出量指標が 10^{-4} であったものが $10^{-5} \sim 10^{-6}$ のオーダーに低下したことに示されている。ただし、6

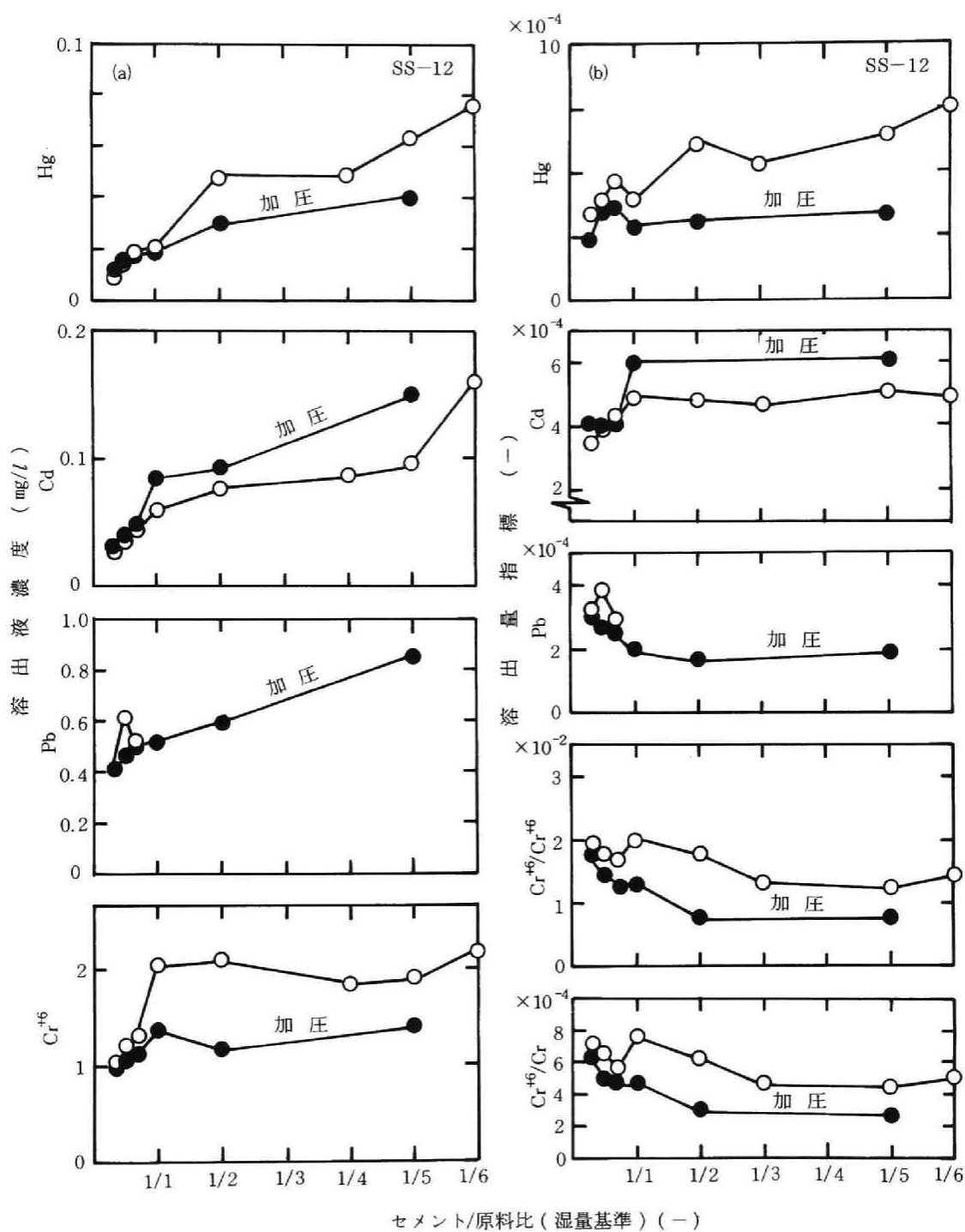


図 2.6 溶出液濃度と溶出量指標

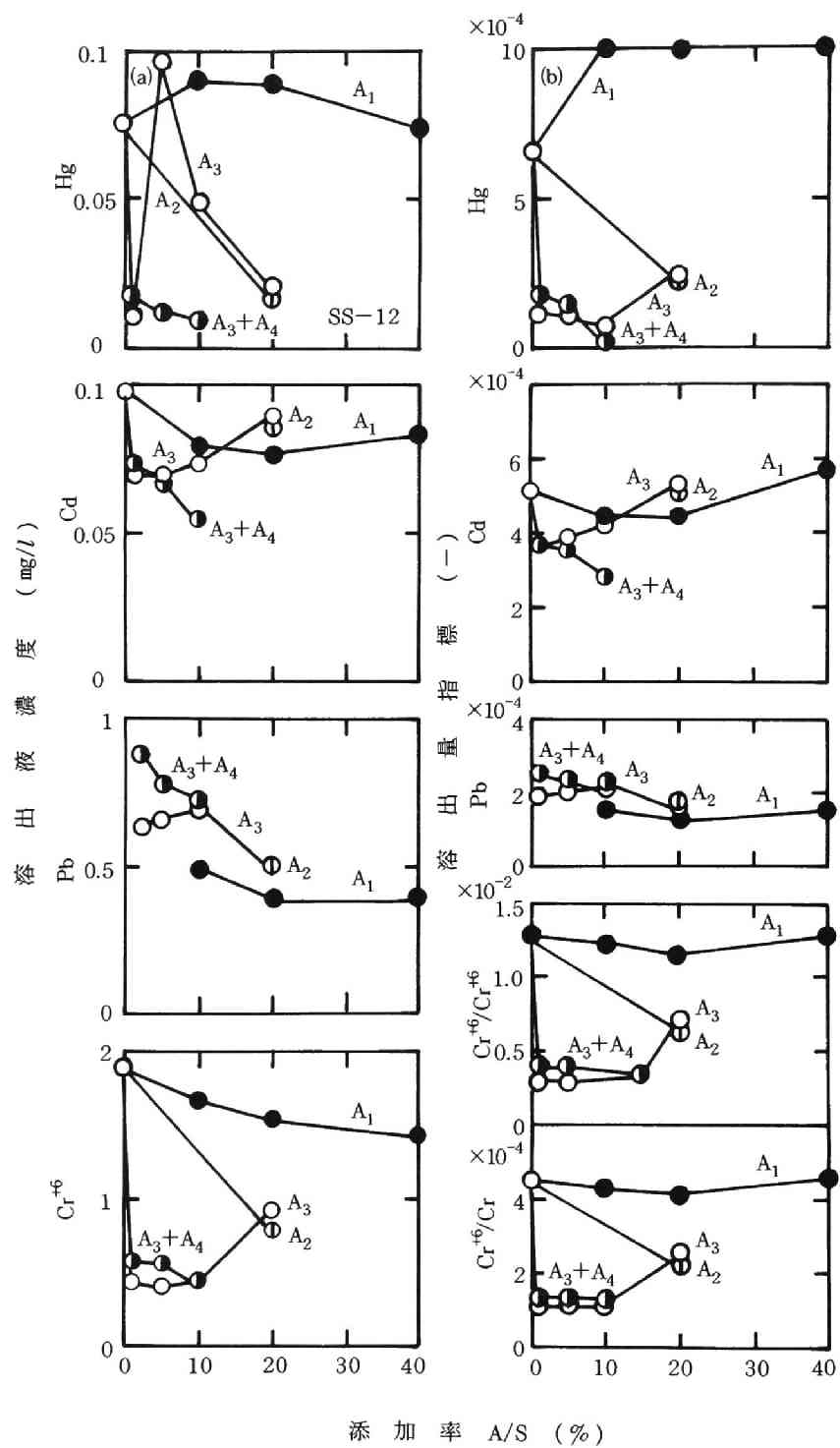


図2.7 添加剤の効果

価クロムに対する効果は少なく、溶出量指標は 10^{-2} のオーダーと変わっていない。これは6価クロムに対して硫化物の効果が少ないことを物語っている。

以上、スラッジ8種、ダスト3種、洗浄塩1種についてコンクリート固化実験を行なった結果、つぎの諸点が明らかとなった。

①セメント/原料比1/1～1/6の範囲で固化を行ない7日材齢の一軸圧縮強度試験を行なった結果、一般的に水/セメント比が小なるほど、セメント/材料比が大なるほど圧縮強度は大きかった。

②セメントペースト固化体にくらべコンクリート固化体の圧縮強度は最大の強度を示すもので約1/2程度であった。

③スラッジのコンクリート固化体の強度は、そのスラッジの種類により圧縮強度に差が認められた。

④ダストのコンクリート固化体の強度は、スラッジのコンクリート固化体のそれよりも大であった。

⑤洗浄塩のコンクリート固化体の強度は、スラッジのコンクリート固化体のそれと同程度であった。

⑥コンクリート固化体からの溶出液のpHは12以上を示すものが多かったが、加圧成型法の場合のpHは若干低かった。

⑦シアンを含むスラッジをセメント固化することによってシアンの溶出を止めることは困難で、セメント量を増すこともあまり効果を発揮しない。新たに提案した溶出量指標は 10^{-2} のオーダーとなり鉛等の重金属に比し大きい。シアンは廃水処理の段階で十分分解してしまう必要がある。

⑧固化しにくい(強度が発現しない)ス

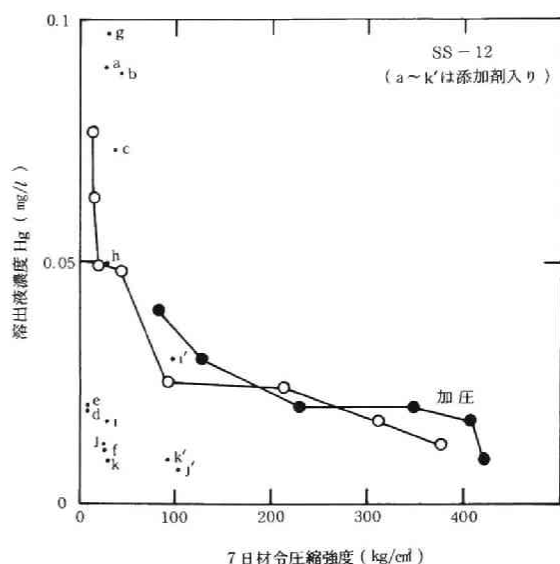


図 2.8 圧縮強度と溶出液濃度

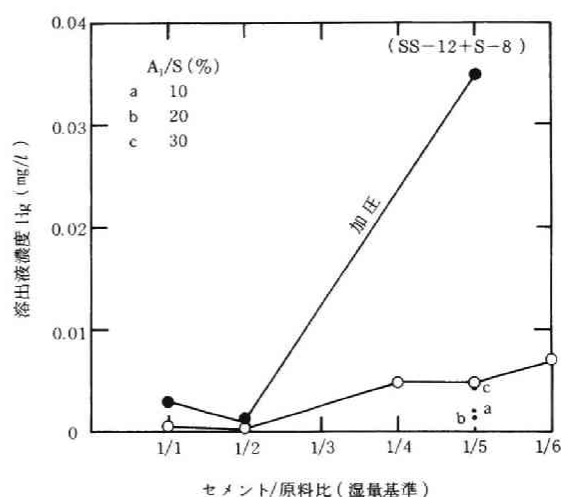


図 2.9 原料混合の時の溶出液濃度

ラッジのコンクリート固化に対して添加剤A₁(粘土鉱物)の添加および加圧成型法は有効であった。

⑨鉛を含むスラッジに対するコンクリート固化は有効で、溶出量指標は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ のオーダーであった。

⑩有機物を多く含むスラッジのコンクリート固化体はセメント量が少なくと圧縮強度は極端に低かったがセメント/原料比1/1では100 kg/cm²を得た。

⑪硫化物を多く含むスラッジは重金属の溶出が少なく、コンクリート固化の効果も大きい。

⑫クロムを含むダストのコンクリート固化体からの6価クロムの溶出は大きい。

⑬ダストのコンクリート固化体について6価クロムのみに着目すると溶出量指標は 10^{-3} のオーダーでシアンとともに溶出量が多く、添加剤や加圧の効果はあまり認められなかった。

⑭洗浄塩コンクリート固化体からの溶出は水銀、6価クロムが問題であった。

⑮添加剤A₁は6価クロム、カドミウムに対して若干の効果が認められたものの水銀に対しては逆効果であった。

⑯洗浄塩についてはいずれの重金属に対しても効果を示した添加剤はA₃(鉄化合物)でとくにA₃+A₄(硫化物)の効果は大きく、2～3%の添加で有効であった。

⑰溶出量指標に関する考察から、水銀にはA₄が、6価クロムにはA₃の添加剤が有効であることがわかった。

⑱洗浄塩固化体の圧縮強度はセメント量の増加とともに急激に上昇し最高400 kg/cm²を得た。

⑲洗浄塩に対し硫化物を含むスラッジを混合、コンクリート固化した結果、溶出液濃度は大幅に低下し、溶出量指標も著しく改善された。ただし、6価クロムに対しては上記の効果は認められなかった。

第2節 スラッジ等のコンクリート固化処理施設の基本設計

第1節に述べた実験結果をもとに、有害物質含有スラッジ・ダスト40トン/日、洗浄塩20トン/日、合計60トン規模でのコンクリート固化処理施設の基本設計を試みた。

2.1 処理施設計画のための実験結果の考察

先の実験に使用した試料を大別すると有害スラッジ、ダスト、洗浄塩の3種類であるが、それを排出源によって分類すると有害スラッジ8種類、ダスト3種類、洗浄塩1種類の合計12種類である。これらの試料は排出源が異なるにしたがいその化学的成分や性質、物理的性状が異なり、外観も粘土状(低含水率から高含水率までのスラッジ)、粉末状(洗浄塩、ダスト)、粒状もしくは石ころ状(ダストの焼結物)と多種多様である。

これらの試料について行なったコンクリート固化実験の結果について、ここでは処理施設計画の立場から考察する。

(1) 混練

実験ではモルタルミキサーを使用した。混練り状態は試料により千差万別である。たとえば粘土状のスラッジの混練実験ではフロー値が一定になるように水を加えて練り混ぜたが、セメントの配合量が少ない低配合のものほど流動性を与えるためには加水量を多く必要とし、高配合のものになるほど加水量は少なくても流動性は良くなる。

一方、水を加えない実験は練りばち、ミキサーの羽根への付着が多く、同じ個所のスラッジモルタルだけが混練りされている状態で均一な混練りを行なうことは難しい。また、このスラッジモルタル自身、粘性が高く、流動性がなく、ミキサーからの取り出し法を考慮しなければならない。また、ダストを焼結し粒状の試料の場合は粒状物が粉碎されことなくそのままの形状でセメントペーストに取り込まれて固化している。このようにスラッジの混練ではセメント/水比の変化に対する均一な混練性および排出機能を備えた混練機が必要であり、粒状物が混入している試料の場合にはさらに粉碎機能を備えた混練機が必要であるということが分かった。したがって、コンクリート固化処理施設に実際搬入されるスラッジ等の性状は先にもふれたとおり千差万別になると思われるため、ミキサーにはそれらの各原料の混練ができる機能、とくに押しつぶしのほか、せん断、圧縮、折りたたみという作用を備えた混練機が要求される。

(2) 成 型

実験は流し込み成型法と加圧成型法について行なった。流し込み成型法とは一般の建設工事現場で行なわれているような型枠の中に流し込む方法と同様であり、スラッジ、セメント、添加剤を混練りする過程で水を加えてスラッジモルタルのワーカビリティを良くして型枠に流し込み成型する方法である。この方法の場合は水を加えるためにセメント量が少ない低配合の例では水/セメント比が大きくなり初期強度の伸びが遅い。このために脱型するまでの時間が長くなり、広大な養生スペースが必要である。セメント量が多くなれば初期強度の伸びが著しいために養生スペースは狭くなる。この関係を経済性の面で比較すると前者は処理コストが安く増量比が小さいため埋立量も少ないが養生スペースは広くなる。後者は処理コストが高く、増量比が大きくなるために埋立量も多くなるが養生スペースは狭くなる。

一方、加圧成型法とはスラッジ、セメント、添加剤の混合物を金型に入れ、一定の圧力を加えて成型する方法である。この方法を前述の流し込み成型法と比較すると、セメントで増量することなく低配合の場合も圧密され、ち密な固化体が得られ初期強度の伸びも早く、養生スペースも狭くてよい。また、加圧成型法の場合は減容化されるために埋立量も少なくなり経済的である。この方法では加圧成型機を必要とするためイニシャルコストが高くなるが、脱型—型枠清掃という工程が省略できる利点がある。以上述べたことをセメント量の少ない低配合の例について両者を比較して表 2.2 に示す。加圧成型法の利点として上記のほかにつぎのような点も認められた。

①スラッジの性状によっては流し込み成型法での固型化が困難なものも加圧成型することにより固型化が可能である（ハンドリング性が向上する）。

②加圧成型によりスラッジモルタルからの脱水が

表 2.2 流し込み成型法と加圧成型法の比較

	流 し 込 み 成 型 法	加 圧 成 型 法
W/C		○
C/S		○
ワーカビリティ	○	
ハンドリング		○
脱 型		○
型 枠 清 掃		○
養生スペース		○
一軸圧縮強度		○
見 かけ 比 重		○
溶 出 量		○
イニシャルコスト	○	
ランニングコスト		○

○ ややすぐれているか良い

可能となり、水/セメント比が小さくなり、流し込み成型法に比較して初期強度の増進が著しい（養生スペースが減少できる）。

③加圧成型法で得られた固化体は圧縮され、ち密となりこの固化体からの有害物質の溶出量は流し込み成型法の固化体に比較して少なくなるものもある。

（３） 養 生

養生の方法にはいろいろあるが、スラッジのコンクリート固化の場合には自然養生（大気養生）、蒸気養生が考えられる。コンクリート固化体の強度はセメントペーストの強度に支配され、セメントペーストの強度はセメントの水和反応速度に関係する。したがって、セメントの水和反応を促進させるような蒸気養生を行えば早期強度が得られ養生スペースも狭くてすむが、イニシャルコスト、ランニングコストともに大きくなる。実験は自然養生で行なったが、7日間の養生で十分な強度が得られた。しかし、加圧成型法で得られた固化体の場合は養生日数を短縮できる。

2.2 有害スラッジのコンクリート固化処理の現状と将来の方向

有害物質を含むスラッジのコンクリート固化処理は廃棄物処理業者や一部の排出事業所において行なわれている。これらの処理フローは事業所により異なるが、一般的には図2.10に示すようなものである。これらの事業所では1日当りの処理量が少ないこともあって、各工程は機械化、省力化されておらずバッチ運転されているのが現状である。

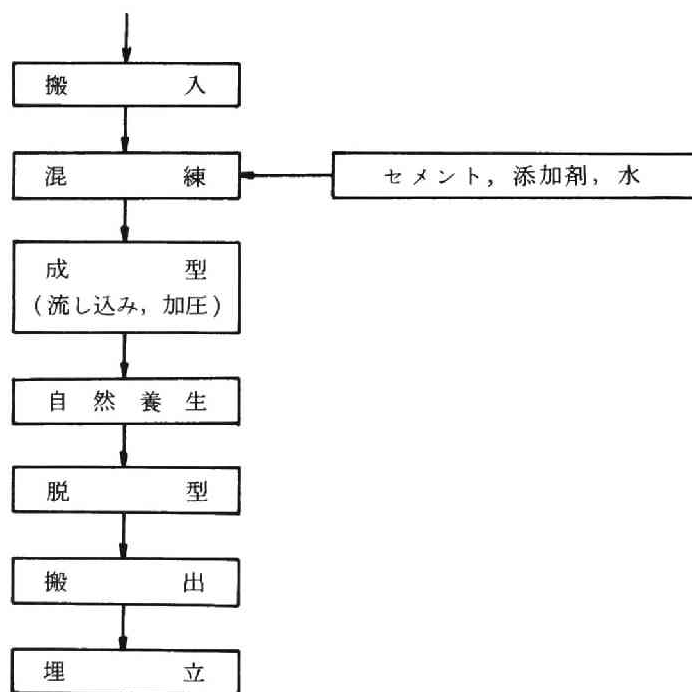


図 2.10 コンクリート固化処理フローの例

しかし、コンクリート固化処理施設は有害物質を含んだスラッジ等を集積、無害化する施設であり、これらの管理や機器の不備は二次公害の発生源となる可能性がある。このようなことがあってはならないことは明らかであり、あわせて能率的、衛生的な処理施設となるように計画しなければならない。また、有害物質を含んだスラッジ等を取り扱うために労働環境上からも人手に触れるような工程を含んだ施設は好ましくないし施設運転員の確保も困難と思われる。したがって、できるだけ省力化し自動化運転が可能な処理施設を考える必要がある。

有害物質を処理する施設であるために、搬入スラッジ等の量とその組成分析結果、混練時のデータ、搬出固化体の量とその溶出試験結果等の記録を保存する必要がある。これらの関係を処理工程別に分けた管理組織を図 2.11 に示す。

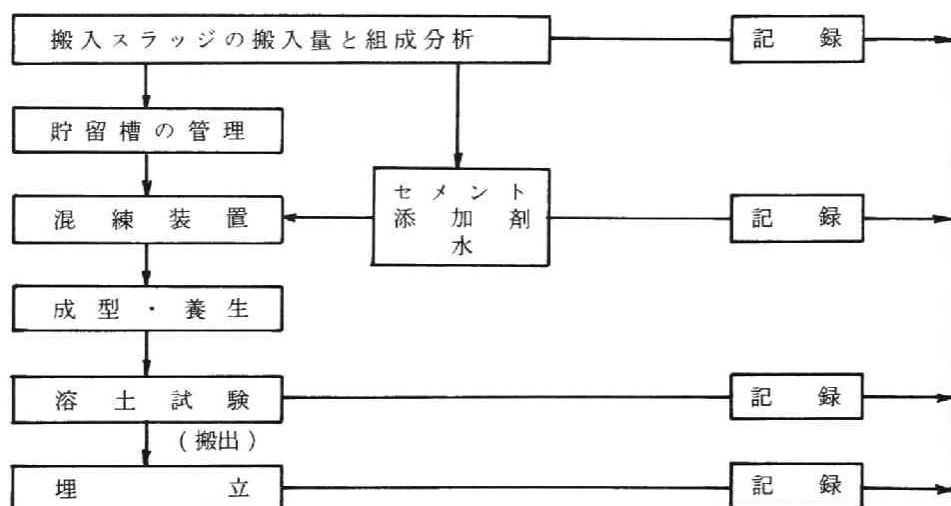


図 2.11 管理組織の構成

2.3 基本設計の条件

以下に基本設計を試みるための設計条件を設定する。

① 廃棄物の内容と量

(ア) 有害スラッジ、ダスト

基準以上の有害物質を含むスラッジ、ダストとし有害物質は水銀、6価クロム、カドミウム、鉛、ひ素とする。含水率は 85 %以下とし脱水されたものとする。処理量は 40 トン/日とする。

(イ) 洗浄塩

処理量は 20 トン/日とする。

② 計画条件

基本設計時における条件はつぎに掲げるとおりとする。

(ア) 搬入：有害スラッジ、ダストはダンプトラックで、洗浄塩は飛散防止の特殊車輛にて搬入される。

搬入時間は昼間8時間（午前9時～午後5時）とする。

(イ) 受入：受入時には自動的に計量し記録する。受入時の車輛通行・検収がスムーズに行なわれるように配慮する。

(ロ) 貯留：スラッジ、ダスト洗浄塩は別個の貯留槽を設け、投入時の飛散防止措置、貯留時の悪臭防止措置を講じる。貯留槽の大きさは3日分の貯留能力を持ち、予備として1日分を貯留できるものを1つ設ける。

(ハ) 混練：有害スラッジと洗浄塩を混合、またはそれぞれを単独にセメントと混練して固型化できる施設とし、連続施設は事故時、補修時のために1系列を予備として設ける。

(ニ) 成型：有害物質を含むものが対象となるために、できるだけ人手に触れないですむ構造とし、機械的に成型を行なうものとする。

(ホ) 養生：自然養生で最低7日間とし、上屋を設けて降雨水との接触を防止する。

(ヘ) 搬出・処分：隣接する処分地へ搬出し埋立処分できるものとする。

(ト) ユーティリティ：電気、ガス、水道、工業用水等は入手可能とする。

(チ) 排水処理：施設、器材等の洗浄水、洗車排水、管理棟からの排水等は処理施設を設けて処理する。処理水はできるだけ混練用、施設、器材等の洗浄水、洗車用水に再利用し、余剰の処理水は放流先の排水基準を満足するように処理して放流する。

(リ) 管理設備：インプット、アウトプットを調査して固化処理施設の管理体制を確立するために管理棟のなかには維持管理に必要な器具等のほか試験分析機器を整備する。

(ロ) 門扉・緑地等：緑地は十分に設け、門扉、駐車場等を設ける。

(ハ) 運転時間：昼間8時間とし、25日/月とする。

(ニ) 集中管理：施設はできるだけ簡易なものとし、自動化等により省力化、集中管理を行なう。

(ホ) 公害防止：施設より生じる排ガス、排水、悪臭、騒音等についてはその防止に極力努める。

(ヘ) 関係法令：関係法令の規則等を受ける場合にはこれに適合する設計とする。

(ト) 事故防止：施設稼動中に事故等で休止したような場合でもすみやかに運転が継続できるよう配慮する。

2.4 基本設計

本処理施設のフローシートを図2.12に示す。

(1) 固化処理フロー概要

1) 搬入：各工場から排出される洗浄塩は飛散防止のための特殊車輛で、その他の有害スラッジ、ダストはダンプトラックにて搬入される。

2) 計量・貯留：搬入された洗浄塩および有害スラッジ、ダストはトラックスケールにて自動計量、記録を行ない計量がすんだ車輛は指示された貯留槽に投入する。洗浄塩の貯留槽は密閉構造でありエアースライダーで投入する。有害スラッジ、ダストの貯留槽は上部開放構造でカドミウム、鉛、ヒ素用、水銀用、6価クロム用の3種類に区別しダンプトラックより直接投入する。

3) 混練、成型：混練にあたって洗浄塩および有害スラッジ、ダストは貯留槽下部よりフィーダーを介し

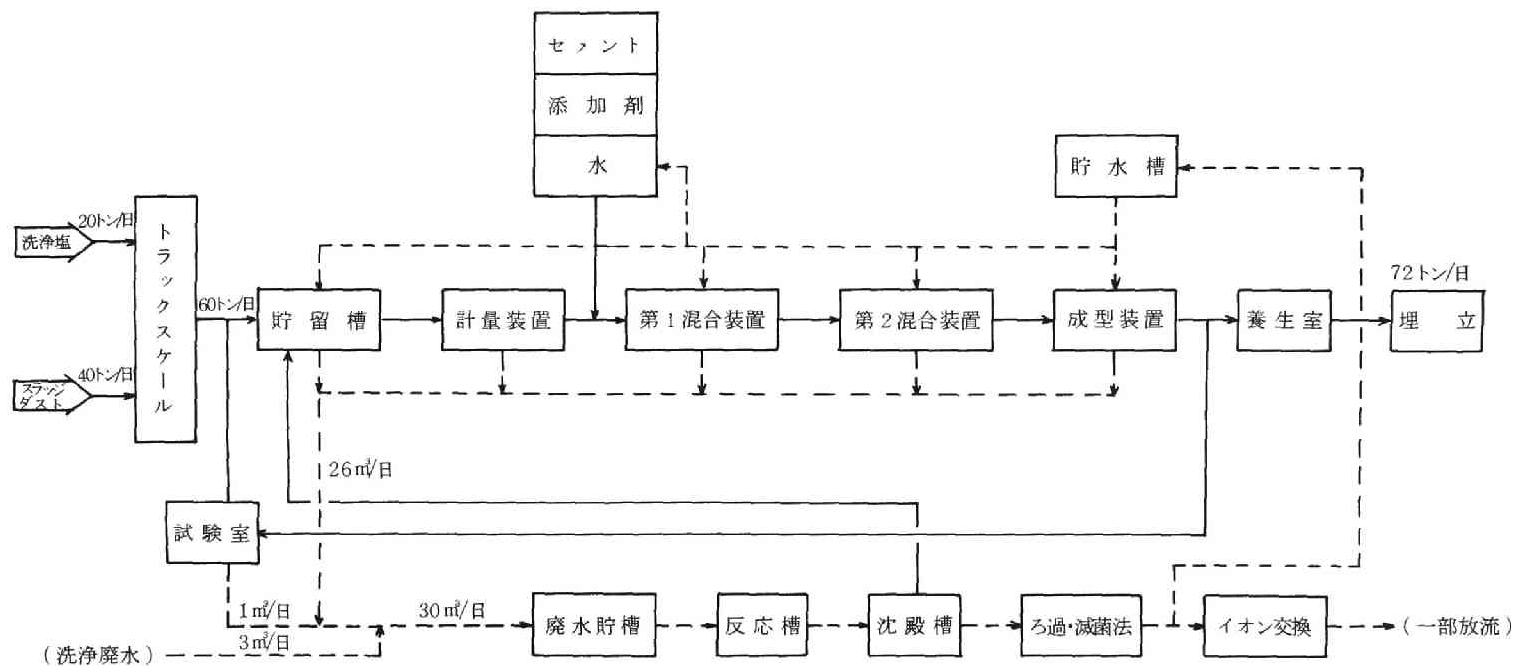


図 2.12 コンクリート固化処理フローシート

て自走式自動計量機にて定められた量を採取し、第1ミキサーに投入する。セメント、添加剤、水は第1ミキサーの上部に設けられた貯留ビンより必要量を計量して第1ミキサーに投入する。第1ミキサーであらかじめ均一になるように混練りされたスラッジモルタルは第2ミキサーに投入されさらに十分な混練が得られるまで混合攪拌する。混練が終ったスラッジモルタルは供給装置にて成型装置に定量供給して加圧成型を行なう。

4) 養生・搬出：成型された固化体はベルトコンベアにて養生室に運び7日間自然養生する。自然養生の終った材令7日の固化体はローダーでダンプトラックに積み込み隣接する埋立地に運搬し埋立材料として利用する。固化処理施設は定期整備および突発的な事故の場合でも連続運転が可能のように2系統を並設するが、養生室は2系統合わせて8日分の貯留スペースとした。

5) 排水処理：貯留槽まわりの洗浄水、施設、器材等の洗浄水、洗車場排水および実験室排水は1か所に集めて物理化学的処理を行ない、一部は洗車用水、混練用水、施設、器材等の洗浄用水として再利用し、残りは放流先の排水基準を満足するように処理して放流する。

(2) 機器および設備の概要

1) 貯留槽関連設備：トラックスケールで自動計量のすんだ運搬車輛の出入場道路および貯留槽付近で方向転換するためのスペースは運搬車輛の種類や形状が不明であるために最大積載重量10トンのダンプトラックにて搬入された場合でも可能なように計画した。貯留槽の構造、形状の決定にあたってはつぎのような点を仮定した。

- ① この処理施設に実際搬入される有害スラッジおよび洗浄塩の性状等は不明であるために、低含水率(5～10%)は洗浄塩のみとし、有害スラッジ(ダストも含む)はすべて含水率80%と仮定した。
- ② 有害スラッジの組成およびその排出量は、つぎのように仮定した。まず受入基準は水銀、カドミウム、鉛、ひ素または6価クロムを基準値以上に含むスラッジ、ダストとする。シアンを含むものは第1節の項でも述べたように現時点ではコンクリート固化処理は難しいと思われるために除外する。
- ③ 水銀、カドミウム、鉛、ひ素、6価クロムを含むスラッジ、ダストの計画搬入量は40トン/日であるが、実験結果でも述べたように重金属の種類により効果的な添加剤があることが分かっている。また、配合も重金属の種類によって異なるので重金属の各種類によって発生量を仮定した。すなわち、水銀含有スラッジ2トン/日、6価クロム含有スラッジ8トン/日、カドミウム、鉛、ひ素含有スラッジ30トン/日である。

以上のような仮定にもとづいて貯留槽は洗浄塩用、水銀用、6価クロム用、カドミウム、鉛、ひ素用の4種類設ける。それぞれの貯留能力は予備も含めて発生量の4日分としたが、発生量が少ないと思われる水銀、6価クロム用はそれ以上の能力とした。その理由は毎日搬入される全量を処理するのではなく、重金属の種類別に日量60トン処理するということと処理能力の半分程度貯えられた時に処理した方が配分や管理の面が容易になるからである。したがって貯留槽の大きさは洗浄塩用20m³×4槽、水銀用20m³×2槽、6価クロム用20m³×2槽、カドミウム、鉛、ひ素用20m³×6槽とした。

2) 計量装置：スラッジ量ならびにスラッジ量に対するセメント、添加剤、水の必要量を計量するため合計5個の計量器を相互に関連づけ自動的に一定比率で計量を行なう。スラッジの計量は貯留槽下部を走行する自走台車に自動計量機を取り付けた装置で行なう。自走計量機は運転室の指令により指定された貯留

槽よりスラッジ、洗浄塩を自動的に一定量計量し、第1ミキサーに運搬して混練機用ホッパーに供給する。セメント、添加剤、水の計量は第1ミキサー上部に設けられた各貯留タンクに取り付けられた自動計量機にて行なう。各計量値は運転室に設けられた記録装置に材料毎に重量を記録する。各計量機の作動については制御方式の項で述べる。

3) 混練設備：この設備はセメント、添加剤、水等の必要量をスラッジの種類や性状によって混練時間を調整して十分な混合攪拌を行ない均一な混合物を作るものでコンクリート固化処理施設のなかで最も大きなウエイトを占める部分である。スラッジの混練時の問題点たとえば粘着物や粒状物が混入した場合については考察の項で述べたとおりである。この計画では多種多様なスラッジの固化性、省力化、設備の簡素化、作業環境の向上等を総合判断して後述のように加圧成型法を採用したためにそれらの機器との関連から連続処理システムの方が有利と判断して連続式ミキサーを考えた。このミキサーは密閉構造のためにスラッジモルタルの飛散が防止でき作業終了時には自洗能力を有するために水洗の必要がなく水処理のコストを低減することができる等の利点がある。しかし、機能上、混合能力が劣るため混練設備としては第1ミキサーでスラッジ、セメント、添加剤、水を混合し第2ミキサーには簡単なブレンダーを用い、貯留槽から自走式計量機にて運搬されたスラッジとセメント、添加剤、必要に応じて水を加え均一に混合しながら2次ミキサー上に巻き上げ、連続式ミキサーの受ホッパーに排出する。1次ミキサーで混合されたスラッジモルタルは2次ミキサーで十分混練されて圧送機用受ホッパーに連続的に供給される。

4) 加圧成型設備：現在行なわれている成型方法は型枠流し込み成型法が多いようであるが、第1節の項でも述べたように、スラッジの性状によっては単なる流し込み成型法だけでは固型化することが不可能な場合もある。しかし、60 kg/cm²で加圧成型すれば含水率、セメント量、添加剤量に関係なくすべてのスラッジの固型化が可能であり、溶出量も流し込み成型法と比較して低減する傾向が認められた。したがって、つぎのような理由で加圧成型法が好ましい。

- ① 処理量が多いために自動化、省力化が必要であり、型枠はずしが型入後直ちに行なえることが望ましい。
- ② 有害物質を取り扱うためにできるだけ人手に触れないようにする必要がある。
- ③ 加圧成型を行なうことにより脱型－型枠清掃の工程が省略できる。
- ④ 加圧成型された高密度な固化体は埋立材料としての適性（圧密沈下防止）を有する。

なお、加圧成型機は成型後の固化体のハンドリングを容易にし、運搬設備の簡素化および養生室ならびに養生室への投入設備の簡素化を計るため脱水機構を付けた装置とした。この加圧成型機は4室の加圧脱水室とスラッジモルタルを加圧するための油圧シリンダーで構成されている。スラッジモルタルはミキサーに併設された圧送機にて送られ4室の加圧脱水室に同時に供給され所定量になった時点で油圧シリンダーと直結したピストンによって15 kg/cm²の圧力をかける。ピストン前面には脱水のためのフィルターがあり脱水された水は集水して水処理施設へ導入する。加圧成型された固化体の形状は500 mm ϕ ×50 mmの円柱状である。実験では60 kg/cm²の加圧力であったが、加圧コンクリートの実験データ等より推定して15 kg/cm²の加圧力でも十分に密な固化体が得られると思われるし、かつ加圧機の構造上からも60 kg/cm²から15 kg/cm²にすることにより経済的な装置が可能である。なお、修理、点検用として天井クレーンを設ける。

5) 養生設備：この計画では加圧成型法をとったために、ち密で初期強度もある固化体が対象となるため自然養生とする。養生日数は7日間とし、埋立材料として十分な強度をもつ固化体が得られる。なお、養生室は予備も含め8室とした。養生室には、降雨水との接触を防ぎ、夏期の直射日光下での表層水分蒸発に伴う表面のひび割れを防止したり、冬期における凍結防止等のために上屋を設ける。固化体の搬出はローダーですくい取りダンプトラックに積み込んで行なう。

6) 制御方式と運転要員

① 制御方式：本処理施設の操作は工場のほぼ中央部に設けられた運転室の操作卓上でスラッジ、ダストおよび洗浄塩の受入、貯留、混練、加圧成型、養生管理の一連の操作を行なう。

各処理施設の操作を工程の流れに従ってみると、スラッジ等を積んだ車輛は計量後貯留槽室に進入する。投入すべき貯留槽は運転室からの信号で各槽に設置された表示のランプの1つが点灯して指示する。なお、スラッジ等の成分は抜き取り調査で分析しその結果は運転室に保管する。貯留槽は1系列7槽（各槽20m³）のものが2系列あり、この貯留槽下部に設けられた走行レール上を自走式自動計量機が走行している。この装置は運転室の指令にもとづいて貯留槽の選択を行ない、指令された貯留槽下部の定位置に停止する。停止すると貯留槽のゲートが開き、スラッジが計量機に投入され計量が始まる。スラッジ量が設定重量に達すると貯留槽のゲートが閉じて自動計量は終る。この時の計量信号は運転室内の計量回路に入力され、配合計算にもとづいてセメント、添加剤、水の必要量がアウトプットされる。アウトプット信号によりセメント、添加剤、水を自動計量する。これらの計量値はプリンターに記録する。計量の終わった自動計量機は第1ミキサーへの投入位置まで自走する。つぎに移動式シュートをもミキサー口にセットし計量機のゲートを開いてスラッジをミキサーに投入する。このミキサーは斜めに設置されたガイドレールに沿って上下に移動するようになっており最下部でスラッジの供給を受け混練しながら上に移動する。中間部にセメント、添加剤、水を投入するための投入位置がありここで一旦停止しあらかじめ計量されたセメント、添加剤、水を投入して最上部のホッパーまで上昇する。この上昇時間中にスラッジ、セメント、添加剤、水が均一に混合され、最上部に達するとミキサーが転倒して混合物を上部ホッパーに投入する。上部ホッパーの混合物は第2ミキサーにより連続的に均一な混合物となるように混練され、圧送機用受ホッパーに供給される。圧送機から加圧成型機に送られた混合物は15 kg/cm²の圧力で加圧脱水され初期強度をもった固化体としてベルトコンベアーで養生室に送られあらかじめ指定された養生室に貯留する。この一連のサイクル動作は運転室の指令とシーケンス制御により自動的に行なわれ、各動作間には十分なインターロック回路が設けられる。

② 運転要員：本処理施設稼動時における必要な人員配置はつぎのとおりである。場長：1名、技術管理者：1名、事務員：1名、分析技術者：2名、運転員（保守、点検員を含む）：6名、合計11名

7) 排水処理設備

① 処理水量：30 m³/日。原則として8時間流入とする。

② 流入水質：pH：8～9、水温：常温、SS：1,000 ppm、Cd：0.5 ppm、Pb：0.5 ppm、Cr⁺⁶：0.5 ppm、Hg：0.5 ppm

③ 放流水水質：pH：5.8～8.6、COD：25 ppm（最大30 ppm）以下、SS：70 ppm（最大90 ppm）以下、

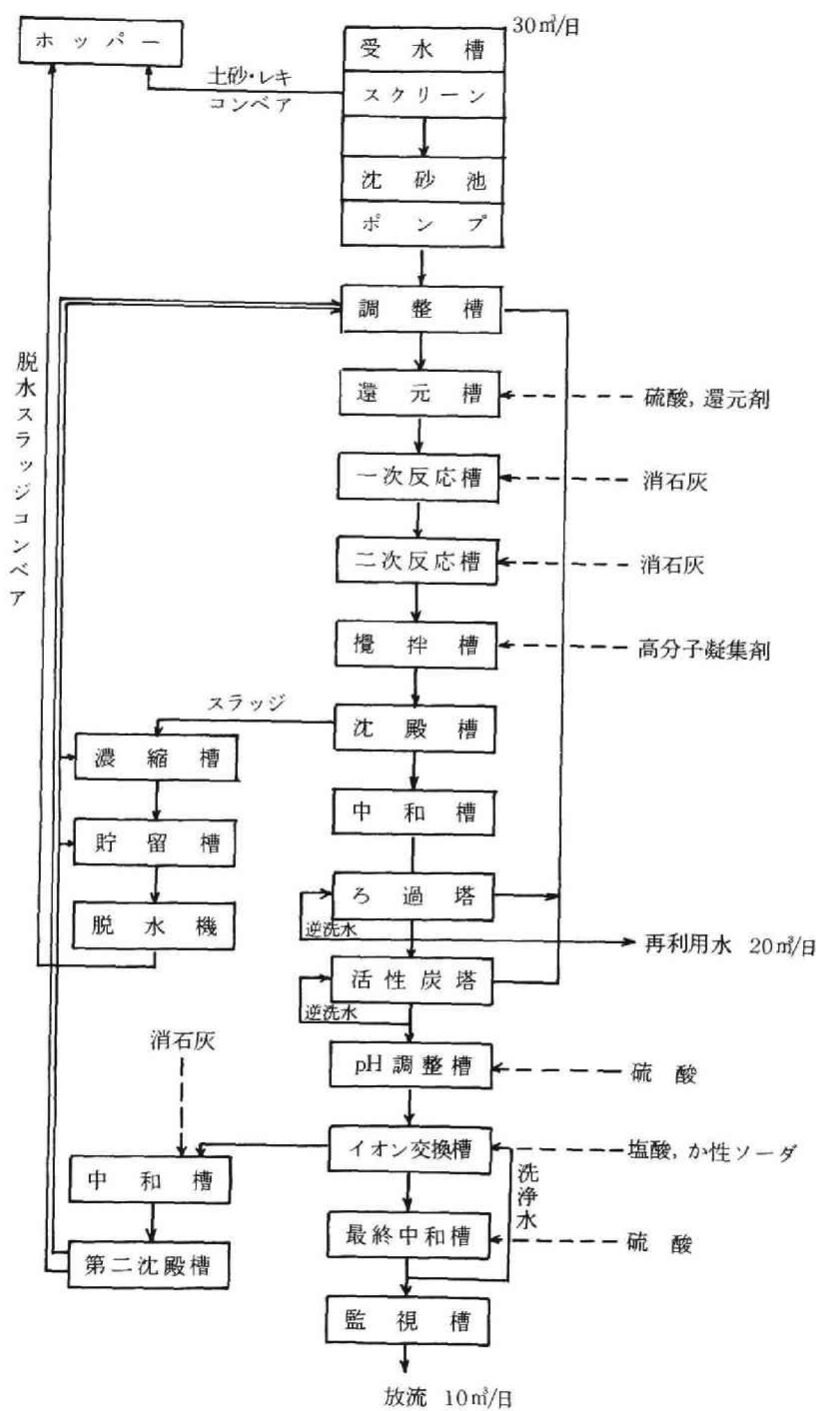


図 2.13 廃水処理フローシート

n-ヘキサン抽出物質：（鉱物油類）5 ppm以下（動植物油類）20 ppm以下，Cu：3 ppm以下，Zn：5 ppm以下，Fe：10 ppm以下，Mn：10 ppm以下，T-Cr：2 ppm以下，Cd：0.01 ppm以下，Hg：0.005 ppm以下，Pb：0.1 ppm以下，Cr⁶⁺：0.05 ppm以下。

これらの設計条件にもとづき処理システムのフローシートを図2.13に示す。

2.5 処理費用

以上に述べた基本設計にもとづいて処理費用を算定した。この算定の際に財源として3通りのケースを想定してみた。すなわち，表2.3(a)に示した3ケースに対し，同表(b)に示すような処理費用となった。なお，必要経費の計算はつぎの条件のもとで行なった。

表 2.3 処理費用試算結果

(a)			
	建設	運営	財源
ケース1	自治体	公社	30% 一般財源 70% 起債
ケース2	公社	公社	80% 公害防止事業団 20% 銀行
ケース3	公社	公社	80% 公害防止事業団 20% 自治体からの補助金

(b)			
	必要経費 (円/7年)	処理量 (トン/7年)	処理費用 (円/トン)
ケース1	3,459,815,000	126,000	27,450
ケース2	3,422,788,000	126,000	27,165
ケース3	3,340,284,000	126,000	26,510

①建設費：10億円（処理能力60トン/日），②耐用年数：7年，③減価償却費：定額法，④用地費：有償貸付（取得価格×4.4/100/年），⑤借入利息：起債8%/年（償還方法2年据置7年元金均等），公害防止事業団融資3年間4.5%/年（償還方法1年据置7年元金均等），銀行10%/年（償還方法7年元金均等），⑥人件費：管理職2名，一般職9名，⑦材料費：4,715円/トン，⑧維持管理費：建設費の4%，⑨固定資産税：建設費の1.4%，⑩関連経費：必要経費の10%，⑪事務用消耗品費，材料費，光熱水費，検体分析費は毎年10%，なお，人件費は毎年15%アップするものとする。

処理費用算定の結果，ケースの違いによる処理費用の差は小さく，トン当たり26,500～27,500円となった。つまり，現時点ではトン当たり3万円弱の費用をかけなければ完全なコンクリート固化はできないということにもなる。

参考文献

- 1) 寺島泰；「放射性廃棄物の固化処理と海洋投入処分とに関する研究」，京都大学学位論文（1969）
- 2) 高橋秀人，新門正人，開田英司；“重金属類を含む産業廃棄物のセメント固化に関する基礎的研究”，産業公害，9，No 11，1117（1973）

- 3) 廃棄物処理研究会；「有害物質を含む汚泥等廃棄物処理方法ならびに廃棄物の海洋排出方法に関する研究」(1972)
- 4) 阿久津兼二，住田忠之；“水銀含有マットを海洋投棄するための固型化試験”，大成建設技術研究所報，№5，55(1972)
- 5) 遠藤郁夫，井上芳郎，古井戸良雄，川原浩；スラリー（メッキ工場）の固型化について”，第10回下水道研究発表講演集，464(1973)
- 6) E. A. Casell, T. W. Walker; “Solidification of Sludges with Portland Cement”, J. of Sanitary Eng. Div., Proc. of ASCE, SAI, 15 (1970)
- 7) 遠藤郁夫，井上芳郎，古井戸良雄，川原浩；“下水汚泥のセメントによる固型化に関する研究”，第9回下水道研究発表講演集，303(1972)
- 8) 田代忠一，藤井武，三好潔治；セメントによるクロムメッキ廃水スラッジの処理に関する研究”，山口県商工指導センター研究報告，4，8(1971)
- 9) 田代忠一，藤井武，三好潔治，河上健治；ポルトランドセメントによる Cr^{6+} の処理について”，山口県商工指導センター研究報告，5，1(1972)
- 10) 平岡正勝，武田信生，伊東源，押方利郎；“汚でい等のコンクリート固化と固化処理施設の基本設計の例（第1報）—コンクリート固化処理実験”，環境技術，6，№4，270(1977)
- 11) 平岡正勝，武田信生，伊東源，押方利郎；“汚でい等のコンクリート固化と固化処理施設の基本設計の例（第2報）—固化処理施設の基本設計”，環境技術，6，№5，345(1977)
- 12) 土木学会；「廃棄物の処理技術に関する研究（コンクリート固化標準化に関する研究）報告書」（1975）
- 13) 平岡正勝，武田信生；“重金属その他有害物質を含む汚泥の処理（その2）”，環境技術，3，№10，727(1974)

第3章 まとめと今後の課題

重金属等の有害物質の含有する無機性スラッジの処理法として焼結法、コンクリート固化法をとり上げて実験的検討を加えた。

焼結法は重金属をもとの鉱物資源の状態にもどし安定化をはかろうとする手法であり、安定形態としては最も優れたものであると考えられている。本実験結果によっても、その安定程度が高いことが実証されたわけであるが、このプロセスの欠点は、焼結過程で大量のエネルギーを付加してやらねばならないことと、高温操作となるために、一部の重金属の揮散が避けられないことである。したがって、このプロセスを実用に供するためには安価な熱源の確保と完全な排ガス処理システムを備えることが必要となるだろう。

コンクリート固化処理に関しては、これが一定程度の重金属溶出防止に役立つこと、シアンや6価クロムの溶出防止は困難であることを示した。コンクリート固化による溶出抑制の機構は明らかではなく、より微視的な検討が加えられねばならないだろう。コンクリート固化はもともと放射性廃棄物の処理法として考えられたものであることを今一度振り返ってみる必要がある。放射性廃棄物の処理の場合には、結局は溶出速度と放射性核種の崩壊速度の相対的な競争の問題となろう。すなわち、固化体が環境水と接触することを想定したとき、環境への拡散は溶出量によって支配されるが、溶出速度が遅ければその間に核種の崩壊が進行し、全体としての溶出量、拡散量は減少する。重金属の処理をコンクリート固化によって行なう場合には、全体の重金属量は不変であるから、コンクリート固化体の透過抵抗性だけでは対処できず、固化体そのものに重金属が固着されて不溶性となっていなければならないと考えられる。残念ながら本研究によってそのような点について検討を加えることはできなかった。

有害物質の処理・処分を考える場合、実験室的な溶出試験と実際の環境における溶出現象との間の関係が明確でないことが最も大きな隘路となっている。すなわち、溶出試験のデータを持っても、実際に起こる環境汚染の程度を予測することができないのが現状である。今後、この点の解明が最も重要な課題となるものと考えられる。

結 言

われわれを取りまく大気環境、水環境の浄化が進むにしたがって最終的に汚染物質が収約されてくるスラッジについてその処理に伴う有害物質の挙動に関する検討を行なった。対象となる有害物質にはたとえば重金属のようにもともとスラッジに含まれているものと、たとえば排ガス中のちっ素酸化物のように処理の過程で生じてくるものがある。有機性スラッジの処理では、有機物を分解する過程（一般には熱的操作が多い）での大気汚染物質と重金属の挙動について解析し、現状の焼却操作を改善するための方策を示した。無機性スラッジの処理では、スラッジ中の重金属等の有害物質を安定化する方法について実験的検討を加えた。いずれの場合も対象物が複雑な特性を有する物質であるだけに、明解な解析結果、結論を示すのは困難であったが、この分野の今後の発展の礎を提供するには十分なものであったと考える。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始、懇切なご指導をいただいた京都大学教授 平岡正勝博士に深甚の謝意を表します。なお、本研究の遂行にご協力を賜りました京都大学工学部衛生工学教室衛生設備学研究室の方々に感謝の意を表します。

深甚の謝意

文学研究室

